UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE OPTIK DER DISPERGIERENDEN MEDIEN

VOM MOLEKULARTHEORETISCHEN STANDPUNKTE

AKADEMISCHE ABHANDLUNG

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE MIT GENEHMIGUNG
DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN SEKTION
DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT ZU UPPSALA
ZUR ÖFFENTLICHEN BEURTEILUNG VORGELEGT

VON

RAGNAR LUNDBLAD
PHIL. LIC., NORRL.

DIE VERTEIDIGUNG WIRD AM 19. MAI 1920 UM 10 UHR VORMITTAGS
IM PHYSIKALISCHEN HÖRSAAL STATTFINDEN

UPPSALA
EDV. BERLINGS BOKTRYCKERI A.-B.
1920.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE OPTIK DER DISPERGIERENDEN MEDIEN

VOM MOLEKULARTHEORETISCHEN STANDPUNKTE

AKADEMISCHE ABHANDLUNG

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE MIT GENEHMIGUNG
DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN SEKTION
DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT ZU UPPSALA
ZUR ÖFFENTLICHEN BEURTEILUNG VORGELEGT

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

VON

RAGNAR LUNDBLAD

PHIL. LIC., NORRL.

DIE VERTEIDIGUNG WIRD AM 19. MAI 1920 UM 10 UHR VORMITTAGS
IM PHYSIKALISCHEN HÖRSAAL STATTFINDEN

Sonderabdruck aus Uppsala Universitets Årsskrift 1920.

UPPSALA
EDV. BERLINGS BOKTRYCKERI A.-B.
1920.

I. Einleitung.

Als J. Stark[1] vor der 80. Naturforscherversammlung zu Köln 1908 seine Untersuchungen über die Schwellenwerte bei Lichtemission an Kanalstrahlen vortrug, begann er die Erörterung der leitenden theoretischen Gedanken mit den Worten: »Bevor ich zu den experimentellen Resultaten unserer Untersuchung übergehe, erscheint es mir notwendig, die theoretischen Überlegungen mitzuteilen, welche mich zu den Experimenten anregten und bei ihrer Ausführung leiteten. Ich tue dies selbst auf die Gefahr hin, die experimentellen Resultate zu diskreditieren. Die Arbeit wurde nämlich zur Prüfung der Lichtquantenhypothese unternommen».

Zwölf Jahre sind vergangen, nachdem die angeführten Worte von Stark ausgesprochen wurden. Für die damalige Lage der Quantentheorie waren sie bezeichnend. Der Gegensatz zwischen Altem und Neuem war zu schroff und der Verwendungsbereich — trotz des glänzenden Erfolges in der Theorie der schwarzen Strahlung und der damals vorliegenden ersten Resultate betreffs der festen Körper — noch allzu eng, als dass die Mehrzahl der Physiker sich schon für sie hätten entscheiden können. Sie war noch der neue Flecken am alten Kleid, der alles zerreissen würde. Das Vertrauen zur klassischen Elektromagnetik war ungebrochen.

Das letzte Jahrzehnt hat die Dinge von Grund aus verändert. Heutzutage ist die Quantenhypothese in die meisten Gebiete der Theorie befruchtend eingedrungen, und die Zahl derjenigen Gelehrten, die ihr abhold sind, ist immer mehr zusammengeschmolzen. Für manchen besteht das Problem jetzt vielleicht nicht mehr darin, der herkömmlichen Theorie die Quantenhypothese einzuimpfen, sondern für die Quantentheorie die Herrschaft in der physikalischen Theorie zu gewinnen.

In der Optik findet sich indessen noch immer ein Bereich, wo die Quantentheorie nicht den vollen Sieg zu erreichen vermocht

[1] J. Stark, Phys. Zeitschr., **9**, p. 767, 1908

hat, und zwar derselbe Bereich, in dem man mit den Maxwellschen Gleichungen am besten auskommt: die Lichtausbreitung in dispergierenden Medien. Hier besteht der Gegensatz zwischen den beiden Elementen noch immer. Es ist sogar Oseen[1] nachzuweisen gelungen, dass die wichtigsten bis jetzt dargestellten Formen der Quantentheorie mit den Maxwellschen Gleichungen *logisch unverträglich* sind. Wollte man andererseits diese Gleichungen aufgeben, dann stände man der Lichtausbreitung ratlos gegenüber: die Quantentheorie vermag nichts an ihrer Stelle zu setzen.

Die meisten Gelehrten, welche jenen Problemen ihr Interesse widmen, sehen wohl die nächsten Aufgaben der Forschung in der Fortbildung der Quantentheorie. *Die klassische Lichttheorie* wird hingegen oft mehr als etwas Abgeschlossenes angesehen, das bereits zur Genüge durchgearbeitet und durchdacht ist.

Es liegt aber auf der Hand, dass die Art, wie eine Theorie ausgestaltet werden soll, nicht ein für allemal gegeben werden kann; sie muss im Gegenteil in mehrfachen Beziehungen von der allgemeinen Zeitlage in der Wissenschaft beeinflusst werden. In einer Zeit, in der die Ansichten sich auf eine bestimmte Anschauung geeinigt haben, ist diejenige Darstellung vorzuziehen, welche sich am mühelosesten handhaben lässt, und die zu den einfachsten mathematischen Formeln führt. In einer Zeit wie der jetzigen aber, in der die Synthese der kämpfenden Anschauungen noch nicht stattgefunden hat, muss das Hauptgewicht auf Klarheit bis in die kleinsten Einzelheiten gelegt werden. Möglichst wenige Annahmen dürfen eingeführt werden, diese aber müssen in ihren Folgen überall klar überblickt werden können, möge auch jene prinzipielle Durchsichtigkeit auf Kosten der mathematischen Einfachheit gewonnen werden.

Die ursprüngliche *Elektrodynamik von Maxwell* genügt — wenigstens in ihrer vektoranalytischen Gestalt — den Anforderungen bezüglich Handlichkeit und Einfachheit auf das Hervorragendste. Über die Vorgänge im Einzelnen liefert sie aber nur mangelhafte Aufklärungen, wie es mit einer Theorie der Fall sein muss, die von der molekularen Konstitution der Stoffe ganz absieht.

Die *elektronentheoretische Darstellung* der Maxwellschen Dynamik durch Lorentz u. a. ist zwar in ihren grundlegenden Vor-

[1] C. W. Oseen, Ann. d. Phys. **43**, p. 639, 1914; Phys. Zeitschr. **16**, p. 395, 1915.

stellungen molekulartheoretisch, lässt aber alsbald die Molekularanschauungen durch Mittelung in die Maxwellsche Mediumdynamik zurücksinken. Es scheint, dass Lorentz dies Verfahren wegen der Einfachheit des Formelmechanismus bevorzugte, obgleich er auch eine streng molekulartheoretische Darstellung kannte und sogar früher selbst benutzt hatte.

Diese Darstellungen genügen somit alle beide sehr gut den Bedürfnissen einer *ruhigen* Periode der physikalischen Forschung. Die Forderungen an eine Theorie der dispergierenden Medien, die *der gegenwärtigen Problemlage* angepasst sein soll, wollen wir dagegen, ohne Erläuterungen, folgendermassen angeben:

1. Sie muss der molekularen Konstitution der Materie Rechnung tragen;

2. Sie muss die optischen Erscheinungen aus veränderlichen elektrischen Momenten ableiten;

3. Sie soll das Feld um ein jedes Molekül durch einen Ausdruck angeben können, der im Medium und ausserhalb desselben der gleiche ist;

4. Durch Superposition der molekularen Felder sollen sich die wirklich vorhandenen elektromagnetischen Felder ergeben.

Eine solche Theorie stimmt infolge der ersten zwei Punkte mit der Elektronentheorie grundsätzlich überein. Ihre Sonderart ist methodischer Natur und kommt durch die Punkte 3 und 4 zum Ausdruck.

Es ist klar, dass die Optik der dispergierenden Medien durch eine derartige Theorie auf denselben Grad von prinzipieller Einfachheit wie z. B. die Elektrostatik gebracht wird. Ebenso wie in diesem Bereiche alles durch das Coulombsche Gesetz geregelt wird, so würde auch in unserem Falle der Ausdruck für das Feld um ein veränderliches Moment alle optischen Vorgänge schliesslich bestimmen.

Mit dem Aufstellen jenes Ausdruckes wäre auch die Arbeit vollzogen, welche an der Elektromagnetik der dispergierenden Medien zu leisten ist, damit sie für die Frage von der Beziehung zwischen Quantentheorie und klassischer Theorie zurechtgelegt sei. Was sodann noch erübrigt, ist von quantentheoretischer Seite zu leisten, und wir erkennen, dass die Aufgabe auf ein einziges Problem zurückgeführt ist: aus den gequantelten Molekülmodellen auf logisch einwandfreiem Wege denselben Ausdruck abzuleiten.

Zweck der vorliegenden Abhandlung ist gerade, einen Beitrag zur Erneuerung der Optik im angeführten Sinne zu geben. Wenn auch unsere Arbeit demnach gewissermassen als eine Vorarbeit zu einer aktuellen Frage aufgefasst werden kann, so liegt in jener Tagesfrage jedoch nicht ihre einzige Berechtigung. Eine Darstellung, die wie die unsrige in den schon so vielmals geprüften Prinzipien der optischen Elektromagnetik wurzelt, kann sich gewiss, von den gegenwärtigen Streitfragen unabhängig, in ihrem Gebiete behaupten, wofern sie nur im sonstigen richtig ausgeführt ist. Wir hoffen durch die im folgenden darzulegenden Ergebnisse bezüglich des Kerreffektes, der Absorption und Dispersion u. a. m. auch dartun zu können, dass unsere Theorie nicht nur ein formaler Umbau der hergebrachten Theorie ist, sondern auch Möglichkeiten schafft, einige Erscheinungen näher zu gelangen, als es diese vermocht hat.

Natürlicherweise ist unsere Arbeit nicht der erste Versuch im geschilderten Sinne. Sie knüpft an eine lange Reihe Abhandlungen von verschiedenen Verfassern an; inbesondere sind mir die diesbezüglichen Arbeiten von Oseen ausserordentlich nützlich gewesen. Um die Abhandlung in ihre richtige Umgebung einzusetzen als das, für den Augenblick letzte, Glied der langen Kette, werden wir im folgenden Kapitel auf die Entwicklung des materiellen Molekülbegriffes in der Optik einen Blick werfen.

Die Arbeit an der vorliegenden Abhandlung wurde im Herbst 1918 begonnen, nachdem ich früher anlässlich einer beabsichtigten experimentellen Untersuchung mit einigen der im folgenden diskutierten Fragen in Berührung gekommen war. Meinen Lehrern in der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion möchte ich jetzt, am Ende meiner akademischen Studienbahn, meinen herzlichsten Dank aussprechen für den Unterricht, den ich von ihnen genossen habe, und die wissenschaftlichen Anregungen, die mir zuteil geworden sind.

Dem Direktor des physikalischen Instituts zu Uppsala, meinem ersten Lehrer der Physik, Prof. G. Granqvist, danke ich für sein liebenswürdiges Entgegenkommen während der mehrjährigen Zeit, wo ich an seinem Institut als sein Assistent Dienst tun durfte. Diese Zeit, und sein wissenschaftlicher Ernst, ist mir von der grössten Bedeutung gewesen und wird stets in meiner Erinnerung rege fortleben.

Ferner aber danke ich meinem verehrten Lehrer in der theoretischen Physik, Prof. C. W. Oseen, der durch die inspiratorische Kraft und seltene Eleganz seiner Vorlesungen zuerst bei mir das Interesse für die theoretische Physik erweckt hat. Ganz besonders hatte ich während des Ausarbeitens dieser Abhandlung den unschätzbaren Vorteil, ihm meine Resultate nach und nach vorlegen und mit ihm diskutieren zu können. Diese Gespräche und, vor allem, seine wohlwollende Kritik haben mir den Gesichtskreis in verschiedenen Beziehungen erweitert und zur Erhöhung der Freude an der Arbeit viel geleistet.

II. Historische Übersicht.

Für die beiden grossen Bahnbrecher der Optik im siebzehnten Jahrhundert, Huyghens und Newton, stand die molekulare Konstitution der Materie noch im Hintergrund. Huyghens[1] wurde zwar durch seine Untersuchungen über die Doppelbrechung des isländischen Spates auf atomistische Betrachtungen geführt, und wollte solche auch zur Erklärung der gewöhnlichen Strahlenbrechung und der Durchsichtigkeit der Körper benutzen. Es handelte sich aber hier nur um ganz grobe Vorstellungen: Die gewöhnliche Lichtfortpflanzung im Vakuum wurde durch Stösse der elastischen Äthermoleküle besorgt, und auf dieselbe Weise wurde bei der Ausbreitung des Lichtes in brechenden Medien auch die materiellen Teilchen — oder Teile davon — in die longitudinale Wellenbewegung mit eingezogen.

In Bezug auf die Optik von Newton lagen die molekularen Vorstellungen noch mehr abseits. Nur bei den Oberflächenfarben[2] konnte er die materielle Molekulartheorie nicht vermeiden, indem er zu ihrer Erklärung Reflexion und Interferenz an den Molekülen annahm. Dieser Erklärungsversuch muss übrigens als völlig gescheitert angesehen werden.

Auf einem anderen und, von unserem Standpunkt aus, viel höheren Niveau standen die Arbeiten von Leonhard Euler[3], welche um so merkwürdiger sind, als sie in einer Zeit erschienen, da noch die Denkweise der gelehrten Welt durchwegs von der Newtonschen Emissionstheorie beherrscht wurde. Für ihn war ein Lichtstrahl eine Art geschwinder Wellenschläge im Äther und eine Lichtquelle war der Sitz einer gewissen ungeheuer lebhaften Bewegung, bei der die kleinsten Teilchen in jeder Sekunde mehrere

[1] Chr. Huyghens, Traité de la lumière p. 30 u. 93. Leide 1690.

[2] I. Newton, Optice Lib. II. Pars III. Prop. I—IV.

[3] L. Euler, Nova Theoria lucis et colorum, Berol. 1746; Lettres à une Princesse d'Allemagne, Paris 1787.

Millionen Pulsationen vollführen. Die Schwingungen folgen aber nicht bei allen Teilchen mit der gleichen Geschwindigkeit auf einander, und so kommt es, dass es im Äther mehrere Arten von Strahlen geben kann, die von einander durch verschiedene Intervalle zwischen den Schlägen unterschieden sind. Ganz richtig erblickt er in dieser Ungleichheit den physikalischen Unterschied zwischen den Farben der Lichtstrahlen, scheint aber zuerst geglaubt zu haben, dass die höheren Schwingungszahlen den roten Strahlen zukämen. Ebenso wie es in der Lichtquelle schwingende Teilchen gibt, so sollen nun auch die gewöhnlichen dunklen Gegenstände schwingungsfähige Teilchen enthalten. Jedoch, hier reichen die inneren Kräfte nicht aus, um sie in Schwingung zu erhalten; ein dunkler Körper kann daher nicht ohne äussere Anregung dem Auge wahrnehmbar werden. Nur wenn er von aussen beleuchtet wird, kommt er zum Vorschein, indem seine Moleküle dann durch *Resonanz* in Mitschwingen geraten. Hier führt somit Euler das Resonanzprinzip in die Optik ein. Er konnte sich dabei auf die bereits durchforschten akustischen Erfahrungen stützen. Er schreibt[1]: »Les corps colorés sont semblables aux cordes d'un clavecin, et les différentes couleurs aux sons différens, quant au grave et à aigu. La lumière qui tombe sur ces corps, étant analogue au bruit auquel le clavecin est exposé, agit sur les particules de leur surface, comme ce bruit agit sur les cordes du clavecin, et ces particules mises ainsi en vibration, produiront des rayons qui nous rendront les corps visible.» Durch diese akustische Analogie wurde er ferner auf den für die gegenwärtige Optik so ungemein fruchtbaren Begriff der *Eigenschwingungen* gebracht[2]: »Les particules — — — sont toujours données d'un certain degré de ressort, qui les rend susceptibles d'un mouvement de vibration, comme une corde est toujours susceptible d'un certain son, et c'est le nombre de vibrations que ces particules sont capables de rendre dans une seconde, qui détermine l'espèce de la couleur.»

Es ist erstaunlich, wie viele moderne Züge diese Theorie gewährt. Wir finden dort die molekulare Struktur, die Resonanzfähigkeit der Teilchen und endlich ihre Eigenperiode, welche für die selektiven Eigenschaften massgebend sein sollte. Und das von einem beleuchteten Gegenstand entsandte diffuse Licht wäre von

[1] L. Euler, Lettres etc. Tome II p. 260 (CXXXVI Lettre).
[2] L. Euler, c. p. 257.

den Resonatoren desselben ausgestrahlt und nicht als »zurückgeworfenes» Licht aufzufassen. Selbstverständlich können auch Einwände, und berechtigte Einwände, gegen die allzu grobe Eulersche Theorie erhoben werden. So besitzt die Vorstellung Eulers, dass die Farbe des reflektierten Lichtes mit der Eigenfrequenz der Teilchen zusammenfiele, nur beschränkte Giltigkeit. In ihren Grundlagen ist seine Theorie jedoch richtig: gewisse Gebilde im Körperinneren werden tatsächlich durch *Resonanz* erregt, und sie, *nicht* die Lichtquelle, entsenden das diffuse Licht, dessen *Farbe* durch ihre *Eigenperiode* bestimmt wird, obgleich nicht in der von Euler vermuteten Weise.

Wie weit diese Eulersche Theorie in der Tat ihrer Zeit voraus war, können wir vielleicht am besten durch ein Zitat aus einer hundert Jahre jüngeren Arbeit belegen. Verdet[1], welcher in der Introduktion zu den sämtlichen Werken von Fresnel einen Überblick über die Entwickelung der Undulationstheorie gibt, bespricht daselbst auch kurz die Arbeiten von Euler. Er behauptet dabei von diesem, »qu'il ait donné de la plupart des phénomène connus de son temps les explications les plus inexactes», und er führt seine Behauptung folgendermassen aus: »On sait, par exemple, qu' Euler expliquait la coloration des corps par des vibrations de leur matière qui seraient entretenues par l'excitation continuelle des vibrations lumineuses incidentes.» — Vom Standpunkt der vorliegenden Abhandlung, in der gerade dargelegt werden soll, wieso nicht nur diffuses Licht, sondern sogar die gewöhnliche regelmässige Reflexion, als eine Strahlung der Resonatoren im Körperinnern zu verstehen ist, wäre vielmehr der Vorwurf angebracht, dass Euler die volle Tragweite seiner Anschauungen nicht erkannt habe.

Aus der Zeit Eulers stammen auch die ersten wissenschaftlichen Untersuchungen über die *Phosphoreszenz*. Diese Erscheinung wurde von Euler als eine Bestätigung der Vibrationstheorie betrachtet. Seine erste Erklärung war allerdings nicht zutreffend. Er glaubte, die akustische Analogie weiterführend, dass die einmal durch Resonanz eingeleiteten Schwingungen eine Zeitlang fortdauern könnten, nachdem die Beleuchtung aufgehört habe. Dann müsse aber das Phosphoreszenzlicht von der gleichen Farbe

[1] E. Verdet, Fresnel, Oevres complètes, Introduction, p. xix. Paris 1866—1870.

sein wie das erregende Licht. Inzwischen ergab sich nun durch experimentelle Beobachtungen, dass es rot phosphoreszierende Körper gab, welche gerade durch die *violetten* Strahlen am lebhaftesten erregt wurden. Euler sah sich deswegen genötigt, seine ursprüngliche Erklärung zu modifizieren. Es ist sehr interessant zu sehen, in welcher Weise dies vollzogen wird. Er schreibt[1]: »Tout l'effet de ces rayons violets se reduira à pousser les particules du corps à un certain dégré de tension sans leur imprimer un mouvement actuel. Donc aussitôt que le corps sera retiré de l'action de ces rayons, ses moindres particules commenceront à ce dégager de leur état de tension & recevront le même mouvement de vibration qui est propre à leur nature». Hier würden also die Moleküle durch das Licht *in einen labilen Zustand* versetzt werden, aus welchem sie nach und nach zurückkehren. Die Hypothesen, welche Euler somit seiner Erklärung zugrunde legte, nämlich das Vorhandensein von molekularen Resonatoren und die Bildung einer labilen, aber an Energie reicheren Form durch die Beleuchtung, hat die Wissenschaft seitdem nie verlassen, trotz aller Meinungsverschiedenheiten über die Natur der hypothetischen Zwischenstufe.

Das Schicksal der Anschauungen Eulers war indessen mit dem der allgemeinen Undulationstheorie so innig verknüpft, dass sie noch lange Zeit nur unvollständig beachtet wurden. Als die Arbeiten von Young und Fresnel für die Undulationstheorie den Boden nachgerade geebnet hatten, begannen auch Ansichten, die dem Eulerschen mehr oder weniger verwandt waren, Verbreitung zu finden. So sehen wir beispielsweise bei Ampère[2], Herschel[3], Talbot[4] u. a. die resonanzfähigen Teilchen wieder, und eine weitere Erscheinung wurde in denselben Gedankenkreis hereingezogen durch die berühmte Untersuchung von Stokes[5] über die *Fluoreszenz*. Die Erregung des Fluoreszenzlichtes sollte nach ihm durch das einfallende Licht erfolgen, aber, seinem Wesen nach, sollte es eine Emission durch *Eigenschwingungen* sein. Da diese nicht einfach periodisch seien, würden sie nach dem Fourierschen Satze mit einer grossen Anzahl rein periodischer Schwingungen ver-

[1] L. Euler, Acta acad. scient. imp. Petropol. I, p. 77. 1777.
[2] A. M. Ampère, Bibliotheque universelle, **48**. p. 225. 1831.
[3] J. W. Herschel, Phil. Mag. (3). **3**. p. 401. 1833; Pogg. Ann. **31**. p. 245. 1834.
[4] F. Talbot, Phil. Mag. (3). **7**. p. 113. 1835.
[5] C. G. Stokes, Phil. Trans. 1852, p. 463.

schiedener Frequenzen gleichbedeutend sein. Auch diese Erklärung ist seitdem, wenigstens in grossen Zügen, beibehalten worden.

Auch die Vorstellungen über die *Absorption* des Lichtes scheinen sich um die Mitte des 19. Jahrhunderts allmählich denselben Grundvorstellungen angepasst zu haben, so z. B. in den bereits angeführten Abhandlungen von Herschel und Stokes. Der regelmässige Schwingungszustand sollte etwa durch die Stösse der Moleküle unter einander gestört oder vernichtet werden — das war, wie es scheint, die landläufige Erklärung — und die Energie sollte dabei auf die Wärmebewegung übergehen. Zu einer abgeschlossenen Theorie brachten es jene Versuche jedoch damals nicht, denn Betrachtungen ganz anderer Art hatten sich gerade auf dem Gebiete der Absorption so erfolgreich erwiesen (Kirchhoffscher Satz u. a. m.), dass die Theoretiker lieber diese als die ungenauen, nur qualitativen Molekulartheorien pflegten.

In der damaligen Optik gab es überdies ein quantitativ durchforschtes Kapitel, mit dem die erwähnten Erscheinungen, die *Emission*, *Diffusion* und *Absorption* des Lichtes, die *Phosphoreszenz* und *Fluoreszenz*, noch nicht in Beziehung hatten gebracht werden können, und zwar die Ausbreitung des Lichtes in materiellen Medien, insbesondere die Reflexion und Brechung. Als man aber späterhin allmählich Unklarheiten in der Theorie der Lichtfortpflanzung zu empfinden begann, erwiesen sich gerade diejenigen theoretischen Grundanschauungen, welche zwecks Aufklärung der ersteren ersonnen worden waren, als angemessen, die Schwierigkeiten zu beseitigen. Das erste Problem, welches die Unumgänglichkeit der molekularen Resonatoren in diesem Gebiete an den Tag brachte, war die *Dispersion*.

Elastizität und Dichte des Äthers sollten nach der elastischen Undulationstheorie die einzigen Elemente sein, welche die Lichtgeschwindigkeit regeln. Es stiess nun freilich nicht auf Schwierigkeiten, zu verstehen, dass der Äther im materiellen Medium dichter oder weniger elastisch als im Vakuum sein konnte, und dass sich demgemäss die Wellen dort langsamer als im Vakuum ausbreiten; die Fortpflanzungsgeschwindigkeit war aber erfahrungsgemäss für die verschiedenen Farben verschieden, und so tat sich das wirkliche Problem auf, sobald es nach dem Mechanismus gefragt wurde, vermöge dessen die roten Strahlen sich schneller als die violetten ausbreiten. Wir lassen in diesem Zusammenhange die Erklärungsversuche von Cauchy, F. Neumann u. a. unerörtert.

Wie wichtig sie auch in der Geschichte der Dispersion als solcher sein mögen, so waren sie doch — molekulartheoretisch beurteilt — wenig vollkommen, indem sie die Schwingungen der materiellen Teilchen gänzlich übersahen. Der erste Schritt zur Vervollkomnung der Theorie in dieser Beziehung wurde von O'Brien[1] getan, der als erster die Mitschwingungen der materiellen Teilchen in die Dispersionstheorie einführte und so statt der gewöhnlichen, nur durch ein Zusatzglied abgeänderten Differentialgleichung der elastischen Wellenbewegung, deren zwei bekam, eine für den Äther und eine für die materiellen Teilchen. Nach der Theorie von O'Brien würden indessen Äther und Materie für eine jede Frequenz des Lichtes synchron schwingen, wie ein Stückchen Baumrinde die Wellenbewegung des Wassers mitmacht. Die Eigenperiode der Teilchen fehlte sonach noch immer. Trotz dieses Mangels bedeutete die O'Briensche Theorie zweifellos einen Fortschritt. Leider wurde sie jedoch von der wissenschaftlichen Mitwelt wenig beachtet; die scharfsinnigen Arbeiten von O'Brien gerieten in Vergessenheit, und die Gedanken mussten nach zwei oder drei Jahrzehnten von anderen wiederum entdeckt werden. So erschien, 25 Jahre später, eine Theorie von Boussinesq[2], welche sich im ganzen des nämlichen physikalischen Bildes bediente. Auch diese Theorie würde allerdings keine wichtige Rolle in der Entwicklung spielen. Die Ursache dazu war aber die kurz darauf erfolgende Entdeckung der anomalen Dispersion, eine Entdeckung, welche die Anforderungen an die Theorien sogleich beträchtlich erhöhte und zu einer neuen Entwickelung in der Dispersionstheorie Anlass gab. Die älteren Theorien, einschliesslich der angeführten Theorien von O'Brien und Boussinesq, hatten jene Erscheinung nicht vorauszusehen vermocht und konnten sie auch nicht erklären. Sellmeier[3] war es, welcher alsdann die notwendige Erweiterung der Theorie herbeiführte, und zwar gerade durch Einführen einer Eigenfrequenz für die materiellen Teilchen. Er gelangte so zu einer Übereinstimmung mit den Experimenten, welche nur für die nächste Umgebung der Absorptionsstreifen eine Verbesserung (durch Beigabe eines Dämpfungsgliedes) nötig gehabt hat.

---

[1] M. O'Brien, Phil. Mag. (3). **20**. p. 201 1842 und Cambr. Trans. **7**. p. 397. 1842.

[2] J. Boussinesq, C. R. **65**. p. 235. 1867; Ann. chim. et phys. (4). **30**. p. 539. 1873.

[3] W. Sellmeier, Pogg. Ann. **143**. p. 272. 1871; **145**. p. 399 u. 520. 1872.

Obgleich er seine Theorie erst anlässlich der Beobachtungen von Kundt und Christiansen (1869) veröffentlichte, teilt er jedoch mit, dass er seit mehreren Jahren mit dem physikalischen Bilde vertraut war und sogar schon im Jahre 1866 dadurch veranlasst wurde, nach der anomalen Dispersion experimentell zu suchen, wenn auch seine Versuche mangels genügender experimenteller Ausrüstung umsonst blieben. Es war gewiss eine gute Probe der Fruchtbarkeit dieser molekularen Betrachtungsart, dass sie so zum Nachforschen anregte, sei es auch dass das Suchen wegen der Ungunst des Geschicks noch nicht erfolgreich war; und es war eine gute Probe auf ihre Richtigkeit, dass sie die einmal entdeckte Erscheinung so gut zu erklären vermochte. Die anomale Dispersion war gerade diejenige Erscheinung, welche noch von nöten war, um die Resonatorentheorie zu zeitigen und ihr die volle Anerkennung zu verschaffen. Es durfte allerdings dann kein Wunder nehmen, dass es unter den Physikern der alten Schule einige gab, welche die Realität des ganzen Phänomens, so lange wie möglich leugnen wollten, ja, noch im Jahre 1886 erschien eine Abhandlung[1], welche die anomale Dispersion als eine Fluoreszenzerscheinung zu erklären versuchte! Trotz dieser vereinzelten Einwänden kann man jedoch mit Recht behaupten, dass mit den Arbeiten von Sellmeier die Durchdringung der elastischen Lichttheorie mit molekularen Anschauungen zum Abschluss gebracht war: die Ansichten über den Mechanismus der verschiedenen optischen Vorgänge hatten einstweilen ihre Synthese gefunden.

Von neuem aber erhoben sich die nämlichen Schwierigkeiten wie zuwor, als die Elektrizität ihren Siegeszug durch die Gelände der Optik begann. Die elektromagnetische Lichttheorie, welche gerade in der Theorie der Lichtausbreitung ihre allerschönsten Resultate zu verzeichnen hatte, war eine durchwegs mediumdynamische Theorie. Wenn Maxwell in seinem Treatise of Electricity and Magnetism ein atomistisches Gebiet wie die Elektrolyse vortragen will, erblickt er infolgedessen keinen Ausweg, es in den Rahmen seiner Theorie einzupassen, sondern muss sogar von Elektrizitätsmolekülen sprechen, obgleich er eine solche Erörterungsweise »out of harmony with the rest of this treatise» findet. Und diejenigen Teile der Optik, welche wie die Emission, Absorption, Fluoreszenz und Phosphoreszenz eine atomistische Denkweise for-

[1] C. E. af Klercker: K. Sv. Vet. Ak. Handl. **22**. Nr 3. 1886—7.

dern, werden stillschweigend übergangen. Der Dispersion steht die Theorie ratlos gegenüber. Der Brechungsindex soll gleich dem Quadratwurzel der Dielektrizitätskonstante sein, und da diese in der reinen Maxwellschen Theorie eine absolute Konstante ist, wäre die Dispersion für jene Theorie ebenso unmöglich wie für die reine elastische Lichttheorie. So stehen also die Dinge wiederum auf demselben Punkte wie ein paar Jahrzehnte vorher. Zwar haben die Ansichten über die Natur des Lichtes eine ungeheure Umwälzung erfahren, die Wissenschaft ist jedoch zugleich in die wenig befriedigende Lage gekommen, in einigen Teilen der Optik mit einer Mediumtheorie, in anderen mit molekularen Theorien rechnen zu müssen. Die Lage ist labil: es ist nur eine Frage der Zeit, wann die Arbeit von neuem beginnen wird, die strittigen Elemente wiederzuvereinigen.

Es war H. A. Lorentz vergönnt, dieses wichtige Problem zuerst zu seiner Lösung zu bringen. Ihm war es klar, dass die Lösung nur vom atomistischen Standpunkte gelingen konnte. Die Moleküle mussten elektrisch polarisierbar sein, und sie sollten im Ausbreitungsmechanismus des Lichtes wie veränderliche elektrische Momente tätig sein. Diese Auffassungsart brachte natürlich mehrere Schwierigkeiten mit sich. Das ganze Problem wurde ungemein kompliziert, denn jetzt musste man jedes Molekül als ein besonderes Störungszentrum betrachten, um welches sich eine gewisse Verschiebung im Äther rings ausbreitete, und die wirkliche optische Welle war erst durch Superposition aller jener Einzelverschiebungen zu erhalten. Des Weiteren sollte man auch, um die Vorgänge durchdringen zu können, ein physikalisches Bild über die Moleküle besitzen, welches die Entstehung der elektrischen Momente verständlich machen konnte. Erstere Aufgabe hat Lorentz sowohl mit der Formelrüstung der Helmholtzschen Fernwirkungstheorie[1] wie auch späterhin mit der Maxwellschen Theorie[2] angegriffen. Letztere Aufgabe führte ihn zu seiner weitberühmten Elektronentheorie.

Wir verweilen ein wenig bei der ältesten jener Darstellungen, in der noch die Elektronentheorie nur im Keime vorhanden war und die Maxwellschen Anschauungen nur den Hintergrund bildeten vor dem sich das Spiel vollzog. In der Tat ist diese Theorie der

[1] H. A. Lorentz, Verh. d. K. Akad. v. Wet. te Amsterdam, **18**. 1879.
[2] H. A. Lorentz, Arch. néerland. **25**. p. 363. 1892.

unsrigen viel mehr verwandt als die späteren, von den Maxwellschen mediumdynamischen Gedanken durchdrungenen Elektronentheorien. Man wird sogleich ersehen, dass die Voraussetzungen, welche wir in der Einleitung erwähnten, hier im grossen und ganzen erfüllt sind. Die Annahmen, auf welchen sich die Theorie aufbaut, sind nämlich die folgenden:

1. Ein brechendes Medium besteht aus Molekülen.

2. Um jedes Molekül legen wir ein Kügelchen, dessen Grösse so bemessen sei, dass der Äther ausserhalb desselben die nämlichen Eigenschaften besitzt wie im Vakuum. Dann soll das Molekül und der Äther im Kugelinneren nach aussen *wie ein einziges Moment* (m_x, m_y, m_z) *im Mittelpunkte wirken.*

3. Um das Moment $m_x = f_1(t)$ soll rings eine transverselle Verschiebung

$$(1)\quad \left|\begin{array}{l} \xi = -\alpha\left(\dfrac{\partial^2}{\partial y^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\left[\dfrac{1}{r}f_1\left(t-\dfrac{r}{v_0}\right)\right],\quad \eta = \alpha\dfrac{\partial^2}{\partial x\partial y}\left[\dfrac{1}{r}f_1\left(t-\dfrac{r}{v_0}\right)\right], \\ \zeta = \alpha\dfrac{\partial^2}{\partial x\partial z}\left[\dfrac{1}{r}f_1\left(t-\dfrac{r}{v_0}\right)\right],\quad (\alpha = \text{eine Konstante}); \end{array}\right.$$

und eine longitudinelle

$$(2)\quad \left|\begin{array}{l} \xi = \beta\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}\left[\dfrac{1}{r}f_1\left(t-\dfrac{r}{V_0}\right)\right],\quad \eta = \beta\dfrac{\partial^2}{\partial x\partial y}\left[\dfrac{1}{r}f_1\left(t-\dfrac{r}{V_0}\right)\right] \\ \zeta = \beta\dfrac{\partial^2}{\partial x\partial z}\left[\dfrac{1}{r}f_1\left(t-\dfrac{r}{V_0}\right)\right],\quad (\beta = \text{eine Konstante}); \end{array}\right.$$

im Äther vorhanden sein. In (1) und (2) ist r der Abstand vom Molekül, v_0 die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und V_0 die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Longitudinalwelle im optischen Äther. Ähnliche Ausdrücke ergeben sich für m_y und m_z.

4. Zwischen dem Moment m eines Moleküls und der dortigen elektromotorischen Kraft (X, Y, Z) sollen die Beziehungen

$$(3)\qquad m_x = \varkappa X;\quad m_y = \varkappa Y;\quad m_z = \varkappa Z;$$

bestehen, wo $\varkappa$ eine von der Natur der Moleküle abhängige Konstante ist. In derselben Weise soll die dielektrische Polarisation

(ξ, η, ζ) im Äther mit der elektromotorischen Kraft durch die Beziehungen

$$\xi = \varepsilon_0 X; \quad \eta = \varepsilon_0 Y; \quad \zeta = \varepsilon_0 Z \tag{4}$$

verknittelt sein, wo ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Äthers ist. — Wir bemerken, dass (3) und (4) linear sind und somit *die Gültigkeit des Superpositionsprinzipes Gewähr leisten.*

5. Die Momente m sollen als Funktion des Ortes den Gleichungen genügen:

$$\frac{\partial m_x}{\partial x} + \frac{\partial m_y}{\partial y} + \frac{\partial m_z}{\partial z} = 0; \quad \Delta m_x = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 m_x}{\partial t^2}; \quad \Delta m_y = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 m_y}{\partial t^2}; \tag{5}$$

$$\Delta m_z = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 m_z}{\partial t^2};$$

wo v die von v_0 verschiedene, vorläufig unbekannte Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes im Medium ist; mit unendlich wachsender Entfernung sollen die Funktionen m_x, m_y, m_z, gegen Null abnehmen.

Die ersten vier Annahmen sind Voraussetzungen rein theoretischer Natur, welche den vier Anforderungen in der Einleitung, einer nach der anderen, entsprechen. Die fünfte ist der Ausdruck für die Erfahrungen über die Wellenausbreitung im Medium; sie stellt formelmässig diejenige experimentelle Wirklichkeit dar, welcher die Theorie genügen muss.

Jene fünf Annahmen können natürlich nicht für jedes beliebige v mit einander verträglich sein, denn erfahrungsgemäss ist der Quotient $\frac{v_0}{v} = n$ für eine gegebene Frequenz durch die Natur des Körpers eindeutig festgelegt. Nun war das Medium oben durch die Grössen $\varkappa$ und ε_0 gekennzeichnet; ausserdem kann nur der Radius ϱ der Kügelchen noch in die Formeln Eingang finden. Es ist daher zu erwarten, dass es eine Beziehung von der Form

$$n = f(\varkappa, \varrho, \varepsilon_0) \tag{6}$$

gibt, und ist alles richtig, muss man sie gerade dadurch ableiten können, dass man die Bedingung bestimmt, welche den Erfahrungssatz (5) mit den ersten vier Voraussetzungen in Einklang bringt.

Diejenige Bedingung, welche Lorentz als Ergebnis seiner Analyse findet, ist nun gerade von jener Gestalt. Er berechnet die

resultierende Verschiebung (ξ', η', ζ'), welche am Orte eines Moleküls von allen sonstigen Molekülen zusammen bewirkt wird. Sie wird zunächst als ein dreifaches Integral über den ganzen Raum ausserhalb der Kugelfläche erhalten, reduziert sich aber, wenn das System (5) gültig ist, auf ein leicht zu ermittelndes Flächenintegral über das Kügelchen, so dass man schlechthin bekommt

$$\xi' = \frac{4\pi}{3} p \left(\alpha \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} + \beta \right) m_x; \text{ u. s. w.}$$

wo p die Molekülzahl in der Volumeneinheit ist. Der Proportionalitätskoeffizient

$$q = \frac{4\pi}{3} p \left(\alpha \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} + \beta \right) \tag{7}$$

ist natürlich, ebenso wie α und β, eine von Stoff zu Stoff veränderliche Grösse, welche von ε_0, $\varkappa$ und ϱ allein abhängig sein soll. Unter Benutzung der Gleichung (7) können α, β und q an der Hand der Helmholtzschen Elektrodynamik berechnet werden. Es ergibt sich, dass β neben α sehr klein ist, und man erhält zum Schluss

$$\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)p} = \frac{4\pi}{3} \varrho^3 \frac{(3 + 4\pi\varepsilon_0) - 4\pi\varepsilon_0 \frac{\varrho^3}{\varkappa}}{(3 + 8\pi\varepsilon_0) \frac{\varrho^3}{\varkappa} - 8\pi\varepsilon_0} = \text{Const.} \tag{8}$$

Diese Beziehung ist die gesuchte Gleichung von der Form (6) und gibt obendrein die bekannte Lorenz-Lorentzsche Formel ab.

Nach dem Obigen wären ϱ und $\varkappa$ Konstanten, welche von der Natur des Mediums abhängen. Es wäre demgemäss sehr leicht zu verstehen, dass n gleichfalls von der Natur des Mediums abhängig ist. Zur Erklärung der Dispersion reichen die Überlegungen dagegen nicht aus, wofern man an dem Konstanz von ϱ und $\varkappa$ festhalten will. Lorentz diskutiert nun zuerst, ob es möglich sei, eine Dispersion zu erhalten, ohne diese Voraussetzung zu verletzen, etwa durch genaue Berücksichtigung der Anordnung der Moleküle, muss aber diesen Gedanken ablehnen, und folgert, dass die Ursache der Farbenzerstreuung in der *Beschaffenheit* der Moleküle gesucht werden muss. Er prüft sodann u. a. die Möglichkeit, dass

die molekularen Momente durch Schwingungen von quasielastisch gebundenen elektrischen Teilchen im Molekülinneren entstehen[1]. Er gelangt dadurch zu der bekannten Gleichung

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + cx = eX; \quad \text{u. s. w.}$$

aus welchem der Wert

$$\varkappa = \frac{e^2}{c - \frac{4\pi^2 m}{T^2}}, \quad (T = \text{Schwingungsdauer der Welle})$$

folgt. $\varkappa$ wäre sonach nicht mehr eine Konstante; es wächst mit abnehmendem T, und Lorentz zeigt, dass dies zu einem Ausdruck für die Dispersion führt, der die Beobachtungen gut darzustellen vermag. Er misst jedoch diesem Erfolge kein grosses Gewicht bei. In einer Zusammenfassung[2] seiner Arbeit, welche er für die Annalen der Physik geschrieben hat, äussert er: »In meiner ursprünglichen Arbeit habe ich nachgewiesen, dass man wirklich auf dem hier angedeuteten Wege zu Dispersionsformeln gelangen kann, welche eine befriedigende Uebereinstimmung mit den Beobachtungen zeigen. Ich verzichte hier auf die Mittheilung derselben, da sie doch bei unserer Unbekanntheit mit dem Baue der Moleküle nur dazu dienen können, die Möglichkeit einer Erklärung zu beweisen, und da, sogar wenn sie theoretisch wollkommen genau wären, die Gleichung von Cauchy eine viel bequemere Interpolationsformel bleiben würde.»

Später hat er bekanntlich auf diese Vorstellungen das gewaltige Gebäude der Elektronentheorie[3] gegründet.

Wir brauchen nicht besonders hervorzuheben, wie genial sie ist, diese jetzt vierzigjährige Abhandlung von Lorentz. Auf einen Schlag beseitigt er den Gegensatz zwischen den atomistischen Teilen der Optik und den mediumdynamischen, welche allein der elektromagnetischen Lichttheorie damals zugänglich waren. Merkwürdigerweise scheint die Abhandlung nichtsdestoweniger gegen-

[1] H. A. Lorentz, l. c. p. 78.

[2] H. A. Lorentz, Wied. Ann. **9**. p. 657. 1880.

[3] H. A. Lorentz, Versuch einer Theorie der elektr. u. opt. Erscheinungen, Leiden, 1895.

wärtig völlig übersehen zu sein. In den letzten Jahren haben verschiedene Forscher ganz ähnliche Betrachtungen angestellt, ohne dabei die Abhandlung von Lorentz jemals zu erwähnen. Der Grund dafür ist wohl darin zu suchen, dass Lorentz selbst in seinen neueren Abhandlungen die obige Darstellungsart, welche ja noch sehr viel an die Fernwirkungstheorien erinnert, gänzlich verlassen hat zugunsten seiner elektronentheoretischen Darstellung, in der die Elektronenbewegungen in den Molekülen als Konvektionsströme betrachtet werden und so in die Maxwellschen Gleichungen gelangen. Dieses Verfahren ist überaus einfach, und es ist daher verständlich, dass es eine Zeitlang die ältere Theorie so durchweg hat verdrängen können. Durch dasselbe wird indessen andererseits die molekulare Struktur der Materie gewissermassen verschleiert; sie ist in den Formeln gleichsam in einem latenten Zustand vorhanden, kann für einige Zwecke wiederum sichtbar gemacht werden, gewährt aber in anderen Fällen nicht die nötige Klarheit. So kommt es, dass in den letzten Jahren einige Fragen zur Wiedererweckung der älteren Betrachtungsweise angeregt haben.

Eine solche betraf die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes in den Absorptionsstreifen. Nach der Dispersionstheorie gibt es dort einen Bezirk, wo sowohl die Phasen-wie die Gruppengeschwindigkeit grösser als die Vakuumgeschwindigkeit ist. Dieses Verhältnis zwang zum Nachdenken über den Prozess der Wellenbildung überhaupt in dispergierenden Medien. Das Bild der Nahwirkung war aber hier zu unklar, und so findet man statt dessen den Gedanken, dass die Phasenwelle erst durch Interferenz von Erregungen aus allen Teilen des Körpers entsteht. Eine Äusserung in diesem Sinne findet man im Jahre 1905 in einer Abhandlung von Laue[1] und ein paar Jahre nachher in einigen Worten von Voigt[2] anlässlich eines Vortrags über die Lichtfortpflanzung in dispergierenden Medien, welchen Sommerfeld vor der Dresdener Naturforscherversammlung 1907 hielt.

Ein anderes Forschungsgebiet, das zur Erneuerung der molekulartheoretischen Optik beträchtlich beigetragen hat, ist zweifelsohne die Optik der Röntgenstrahlen. Dort konnten die Mitteilungen von Lorentz nicht benutzt werden; man musste um ein

[1] M. Laue, Ann. d. Phys. **18**. p. 550. 1905.
[2] Phys. Zeitschr. **8**. p. 841, 1907.

jedes Molekül Wellen annehmen, die sich durch die Materie mit Vakuumsgeschwindigkeit unbehindert ausbreiten.

Um 1912 setzte endlich eine Periode lebhaften Interesses für die molekulare Optik ein. Die erste in der Reihe der neueren Arbeiten ist eine Münchener Dissertation von Ewald[1], einem Schüler Sommerfelds. Das von ihm mit Geschick und Eleganz behandelte Problem gehört in die Kristalloptik und stellt für den Fall eines Kristalles die alten Gedanken von Lorentz in mathematisch schöner Form dar. Ebenso wie Lorentz beschränkt sich Ewald in seiner Analyse auf ein dynamisch abgeschlossenes System, wo man von der Berandung und der einfallenden Welle nichts spürt. Mit dieser Abhandlung hat sich ein 33-jähriger Zyklus geschlossen: das Vorstellungsbild über die elektromagnetischen Vorgänge ist in der Hauptsache das nämliche wie bei Lorentz im Jahre 1879, während die Ausdrucksweise und die Formelsprache durch die Arbeit von Ewald nicht nur dem gegenwärtigen Gebrauch angepasst werden, sondern auch bedeutend fortentwickelt erscheinen.

In die Gedankenwelt der Dresdener Diskussion gehört ein Aufsatz von Esmarch[2]. Er untersucht die Veränderung einer fortschreitenden Welle beim Durchgang durch die nächste Resonatorenschicht infolge der dort erregten Strahlung, und zeigt, dass sie sich in einer von der Signalgeschwindigkeit abweichenden Phasengeschwindigkeit äussert. In so fern berührt sich der von ihm eingeschlagenen Weg sehr nahe mit dem von Voigt angedeuteten. Die Hauptaufgabe ist indessen für Esmarch eine andere: die *Reflexion* des Lichtes, nicht dessen Fortpflanzung. Mit jenem Probleme führt er die Frage ausserhalb der Grenzen der Lorentzschen Behandlung. Die Analyse von Lorentz wie diejenige von Ewald beschränkt sich ja, wie erwähnt, auf unendlichen Medien und lässt die Frage nach dem Rande und den Randbedingungen beiseite. Gerade diese Frage interessiert aber Esmarch. Er findet, ohne die Maxwellschen Randbedingungen zu verwenden, die richtige Intensität für die reflektierte Welle; diese Welle soll indessen nicht etwa am Rande erzeugt werden, sondern erscheint als eine Strahlung aus dem Inneren des Mediums, woran sich *sämtliche Resonatoren im ganzen Medium* beteiligen.

---

[1] P. P. Ewald, Diss. München 1912.

[2] W. Esmarch, Ann. d. Phys. **42**. p. 1257. 1913.

Sehr ähnlich wie Esmarch, aber vielleicht noch konsequenter molekulartheoretisch, arbeitet Natanson[1] in drei in den Jahren 1914—1916 veröffentlichten Schriften.

Die Lösung des *Problems der endlichen Medien*, wo man es mit einer Berandung und einer äusseren Welle zu tun hat, ist wohl als die Hauptleistung der neueren Entwicklung unseres Gegenstandes anzusehen.

Die *Problemstellung* ist bereits von Ewald ausgesprochen. Wir können sie nicht besser auseinandersetzen als durch ein Zitat aus seiner Abhandlung. Es heisst dort[2]: »Ein ganz bestimmtes Dispersionsproblem ist folgendes: Auf ein endlich dickes Stück eines (Kristall-)Gitters fällt eine ebene Welle $\mathfrak{E}_0$ auf; die Dipole geraten in Mitschwingen und das Gesamtfeld ist zu bestimmen. — Wir sind nach allen bisherigen Erfahrungen überzeugt davon, dass die Superposition der Einzelfelder, d. h. der ebenen Welle $\mathfrak{E}_0$ und aller Kugelwellen das Feld liefert, wie es beobachtet wird: reflektierte, gebrochene, durchgelassene und eventuell mehrfach im Innern reflektierte Wellen, welche abgesehen von den kleinsten Einzelheiten eben sind.» — Er führt jedoch diese ganz richtige Idee nicht rechnerisch aus und gelangt daher zu Ansichten über die Bedeutung der Randschichte, welche wir von unserem Standpunkte aus beanstanden müssen: »Aufgabe der oberen Randschicht ist es, durch die Art der Dipolschwingungen 1.) die nach oben reflektierte Welle hervorzubringen, 2.) eine ebene Welle von gleicher Richtung und umgekehrter Phase wie $\mathfrak{E}_0$ zu erzeugen, sodass diese ganz aufgehoben wird, 3.) die »dynamisch abgeschlossene» Schwingung anzuregen.» — Nach den Arbeiten von Esmarch und Natanson soll der reflektierte Strahl nicht aus den Randschichten, sondern *aus allen Teilen des Mediums* herkommen; nach den Arbeiten von Oseen stammt die auslöschende Welle gleichfalls *aus allen Resonatoren im ganzen Medium*, und auch die dritte Behauptung dürfte wohl kaum in ihrer obigen Fassung exakt sein. (Vgl. IV: § 2.)

Die erste allgemeine Lösung des Problems ist von Oseen[3] erbracht worden. Gemäss seiner Auffassung, welche sich im gros-

[1] L. Natanson, Krak. Anz. (Bull. intern.). A 1914. p. 1 u. 335; 1916. p. 221.

[2] P. P. Ewald, l. c. p. 10.

[3] C. W. Ossen, Ann. d. Phys. **48**. p. 15. 1915.

sen und ganzen mit der im ersten Zitate von Ewald ausgesprochenen deckt, wäre die elektrische Kraft im Inneren des Mediums eine Summe

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{E}_0 + \text{rot rot } \Sigma \frac{\mathfrak{p}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}, \tag{9}$$

deren erstes Glied die äussere Welle $\mathfrak{E}_0$ ist, und die im übrigen Beiträge von allen Momenten $\mathfrak{p}$ im Medium enthält. Es ist klar, dass der Ansatz (9) die vier in unserer Einleitung dargelegten Voraussetzungen implizite enthält. Dazu fügt Oseen einen Ansatz über die Bewegung der Phasen

$$\Delta\mathfrak{P} = -\frac{\omega^2}{q^2}\mathfrak{P}, \tag{10}$$

wo $\mathfrak{P}$ die örtliche Polarisation der Volumeneinheit, ω die Frequenz und q die Geschwindigkeit der Phasenwelle bezeichnet. Dieser Ansatz entspricht den obigen Gleichungen (5) in der Theorie von Lorentz, nur wird nicht div $\mathfrak{P} = 0$ angenommen.

In (9) ersetzt nun Oseen die Summe mit einem Raumintegral, und dieses Raumintegral wird unter Benutzung von (10) in einfacher und eleganter Weise in zwei Oberflächenintegrale aufgeteilt. Das eine ist über ein Kügelchen um den Aufpunkt zu erstrecken, das andere über die Oberfläche des Körpers. Er nimmt sodann an, *dass letzterer Teil die einfallende Welle gerade kompensiert* und bekommt darauf aus dem ersteren eine Bedingung, welche die gleiche Rolle wie oben Gleichung (8) spielt. Über die Bedeutung der in jener Weise eingeführten Annahme schreibt Oseen an einem anderen Orte[1] »Weiter enthält die Lorentzsche elektrische Kraft im Körper einen Bestandteil, die von aussen gekommene Kraft, die den Maxwellschen Gleichungen für das Vakuum genügt, und die deshalb unmöglich den für den Körper geltenden Gleichungen genügen kann. Es muss sich also so verhalten, dass die von den Elektronen herrührende Kraft in zwei Teile aufgeteilt werden kann, von denen der eine die von aussen kommende Kraft genau aufhebt, während der andere übrig bleibt und derjenige ist, der faktisch auf ein Elektron wirkt. — — — Da ich

[1] C. W. Oseen, Phys. Zeitschr. **16**. p. 404. 1915.

mich kürzlich mit einer Theorie über die Drehung der Polarisationsebene in Kristallen und Flüssigkeiten beschäftigte, suchte ich aus diesem Grunde die oben besprochene Aufteilung der von den Elektronen im Körper herrührenden Kraft durchzuführen. Es zeigte sich, dass sich das leicht tun lässt. Die fragliche Kraft zerfällt in einen Teil, der den Maxwellschen Gesetzen für das Vakuum gehorcht, und dargestellt werden kann als eine von der Oberfläche des Körpers herrührende Kraft, und in einen Teil, der nur auf der Polarisation des Punktes beruht, an dem die Kraft wirkt. Nimmt man an, dass die erstgenannte und die äussere Kraft einander aufheben, so erhält man die bekannten Gesetze für die Dispersion des Lichtes. Ich bin in meiner Abhandlung nicht auf die Frage eingegangen, was die genannte Annahme bedeutet. Man findet indessen leicht, dass sie gleichbedeutend ist mit der Forderung, dass die gewöhnlichen Grenzbedingungen auf der Oberfläche des Körpers erfüllt sein müssen.»

Mit dieser Arbeit wird somit die Beziehung zwischen der äusseren Welle und der inneren Phasenwelle aufgeklärt. Die Lösung enthält in nuce auch die klassischen Erscheinungen der Brechung, Reflexion usf.

Etwas später hat Ewald gleichfalls diese Erscheinungen aus der molekularen Auffassung abgeleitet[1]. Seine Rechnungen, welche sehr ausführlich sind, beziehen sich auf den Fall kristallischer Struktur.

Die Theorien von Ewald, Esmarch, Natanson und Oseen sind, wie es scheint, unabhängig von einander und von Lorentz entstanden. Dieser Umstand dürfte darauf hinweisen, dass die molekulartheoretische Auffassung der Optik tatsächlich ein Bedürfnis der gegenwärtigen Physik ist. Aus dem obigen Bericht erhellt jedoch zugleich, dass die Theorie bis jetzt nur für die wichtigsten Erscheinungen durchgeführt worden ist. Ich hoffe, dass die folgende Darstellung erweisen wird, dass ihre Leistungsfähigkeit mit dem angeführten noch nicht erschöpft ist.

[1] P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **49**. p. 117. 1916.

III. Probleme, Methoden und Ergebnisse.

§ 1. Die Elektrodynamik der optischen Wellen.

Unsere Theorie soll den Gang des Lichtes durch die nichtkristallinischen Dielektriken behandeln. Diese Medien fassen wir als ein Vakuum mit eingebetteten Molekülen auf.

Das Vakuum soll die Eigenschaft besitzen, elektrische Störungen fortpflanzen zu können, und zwar nach denselben Gesetzen, wie das materiefreie Vakuum.

Die Moleküle sollen mit einander ein molekulares Chaos bilden, in dem sie sich nach den statistischen Gesetzen bewegen (Gase und Flüssigkeiten) oder doch nach Zufall verteilt sind (Glas u. a. m.). Sie sollen ferner gewisse Gebilde enthalten, die elektrische Ladungen besitzen und die in einem elektrostatischen Felde polarisationsfähig, in einer elektromagnetischen Welle resonanzfähig sind. Diese Gebilde nennen wir Resonatoren, einerlei, ob sie durch Schwingungen um statische Ruhelagen oder um stabile Bahnen entstehen.

Wenn ein Resonator von einer harmonischen Welle $\mathfrak{E}'$ erregt wird, soll das Moment $\mathfrak{p}$ des Resonators auch harmonisch veränderlich sein:

$$H_j(\omega)\,\mathfrak{p}_j = \mathfrak{E}'; \tag{1}$$

j ist der Index des Resonators, H_j eine komplexe Funktion der Frequenz ω.

Rings um einen jeden Resonator breitet sich, von der Materie und den sonstigen elektrischen Erregungen ungestört, ein Feld aus, für welches wir nach Hertz ansetzen

$$\mathrm{rot}_M\,\mathrm{rot}_M\,\frac{\mathfrak{p}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}. \tag{2}$$

M ist hier der Ort, wo das Feld zu ermitteln ist, und r ist die Entfernung des Momentes $\mathfrak{p}$.

Das Gesamtfeld an einem Punkte innerhalb oder ausserhalb eines Mediums setzt sich durch Superposition aller Einzelerregungen zusammen, ist mithin gleich

$$\mathfrak{E}_0(M) + \Sigma \operatorname{rot}_M \operatorname{rot}_M \frac{\mathfrak{p}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}, \tag{3}$$

wo $\mathfrak{E}_0(M)$ denjenigen Teil des Feldes bedeutet, der von äusseren Lichtquellen herkommt, und die Summe über alle Resonatoren im Medium erstreckt werden soll.

Nach (3) wäre das Gesamtfeld eine verwickelte Funktion des im Einzelnen sehr verwickelten Schwingungszustandes im ganzen Medium. Die Schwierigkeiten verringern sich indessen dadurch, dass wir immer nur nach gewissen *Mittelwerten* zu fragen brauchen. Welches jene Mittelwerte sind und wie sie gebildet werden können, hängt selbstverständlich ganz und gar ab von der Natur des zu untersuchenden Problems.

Allemal, wenn $\mathfrak{E}_0$ eine harmonische Welle der Frequenz ω ist, muss (3) gleichfalls harmonisch von der nämlichen Frequenz sein. Wir können daher für (3) setzen

$$\mathfrak{G}\, e^{i\omega t}. \tag{4}$$

Der (komplexe) Vektor $\mathfrak{G}$ ist von der Lage und der Orientation eines jeden einzelnen Moleküls abhängig und ist infolgedessen eine schnell und unregelmässig veränderliche Grösse. Da seine Änderungsgeschwindigkeit dennoch neben der Frequenz ω nicht in Betracht kommt, so bleibt $\mathfrak{G}$ während einer Zeit, da die einfallende Welle mehrere Schwingungen vollführt, fast völlig erhalten, ebenso wie der molekulare Zustand mehrere Schwingungsperioden hindurch beinahe unverändert bleibt. $\mathfrak{G}$, oder eine passend erwählte Funktion von $\mathfrak{G}$, kann also während einer sehr kurzen Zeit als molekular exaktes Mass des Feldes (3) dienen.

Jedoch, derartig kurze Zeiten reichen nicht zu Messungen aus. Diejenigen Mittelwerte, welche der beobachtbaren Wirklichkeit genügen, müssen daher über weit grössere Zeitintervalle gestreckt werden, und die Moleküle machen währenddessen eine ganze Reihe von Zuständen durch. An Stelle der molekularen Exaktheit treten molare Mittelwertbildungen.

Fragt man z. B. nach der Intensität des Lichtes in M, dann muss ein derartiger Mittelwert

$$\frac{1}{2}\,\overline{\mathfrak{S}\mathfrak{S}^*} \tag{5}$$

berechnet werden, wo $\mathfrak{S}^*$ die zu $\mathfrak{S}$ konjugierte Grösse bedeutet; und fragt man nach einem Gangunterschiede oder einer Phasendifferenz etwa zwischen M und einem anderen Punkte, so ist schlechthin der Mittelwert

$$\overline{\mathfrak{S}} \tag{6}$$

zu untersuchen. Auf Probleme letzterer Art lassen sich die meisten Fragen der Lichtausbreitung reduzieren, wie dies tatsächlich in der messenden Physik oftmals geschieht, z. B. bei Untersuchungen über den Kerreffekt und die Drehung der Polarisationsebene oder bei Messungen bezüglich des Brechungsquotienten der Gase.

Von den speziellen Eigenschaften jener Mittelwerte hängt der Weg ab, welchen man sodann einzuschlagen hat, und man erkennt bereits im voraus, dass der letztgenannte Mittelwert, zu dem man durch lauter *lineare* Gleichungen und Operationen gelangen kann, im allgemeinen am leichtesten und einwandsfreiesten wird ermittelt werden können. Wie wir später mehr im Einzelnen sehen werden, ergibt (6) in der Tat nur den reinen, geordneten Vorgang unter Ausschaltung der molekularen Unregelmässigkeiten, während diese sich in einem Mittelwert vom Typus (5) kenntlich machen.

Wir erläutern zunächst nur diejenigen Vereinfachungen, welche bei der Berechnung von (6) erlaubt sind. Nach (3) stellt sich $\mathfrak{S}$ als Funktion von allen $\mathfrak{p}$ im ganzen Medium heraus; diese aber werden durch (1) auf die zugehörigen *erregenden Kräfte* zurückgeführt, und das Problem wird also mit dem Problem der erregenden Kräfte identisch.

Was hier vor allem Schwierigkeiten schafft, ist der Einfluss sehr benachbarter Resonatoren, welche offenbar sehr starke, für uns gänzlich unkontrollierbare Felder erzeugen. Meistens werden die Schwierigkeiten dadurch beiseite geschoben, dass man um das Molekül eine Kugel legt, welche gegen die Wellenlänge klein sein soll, aber gleichwohl sehr viele Moleküle enthalten muss, und so-

dann *annimmt*, dass die Wirkung der Moleküle sich im Mittel kompensiert oder doch klein wird. So verfährt z. B. Lorentz an mehreren Orten, so Planck[1] in seiner bekannten, molekular begründeten Dispersionstheorie. Auch abgesehen davon, dass die beiden Bedingungen einander unter Umständen zu widerstreiten scheinen, springt der artifizielle Charakter des Verfahrens in die Augen. Soll eine Oberfläche um das Molekül gelegt und an sie physikalische Betrachtungen angeknüpft werden, so muss ihre Form aus der Natur des physikalischen Vorgangs erschlossen werden. In der Tat gibt es eine Fläche, welche unsere Anforderungen befriedigt, diejenige Fläche um ein jedes Molekül, wo die von dem Molekül ausgehenden, abstossenden Kräfte gross genug werden, um das Weiterdringen anprallender Fremdmoleküle zu verhindern. Diese Fläche, welche natürlicherweise im mathematischen Sinne eher ein mehr oder weniger enges Raumgebiet zu nennen wäre, wollen wir *die molekulare Wirkungsfläche* σ nennen. Sie ist im allgemeinen keine Kugel, und der Einfluss der Moleküle zwischen ihr und der erwähnten grösseren, sphärischen Fläche hebt sich im allgemeinen nicht im Mittel heraus. Wir zeigen in der Tat in IV unter Benutzung der Linearität der Schwingungsgleichung (1), *dass es bei der Betrachtung des Mittelwerts* (6) *statthaft ist, die Summation über alle Moleküle durch eine Integration zu ersetzen, die bis zur Wirkungsfläche zu erstrecken ist,* und man erkennt leicht, dass das dabei auftretende Volumenintegral im allgemeinen nicht von der Form der Fläche unabhängig ist. Welch grosse Vereinfachung der Übergang zur Integration zugleich dem molekular definierten Problem gegenüber herbeiführt, ist einleuchtend.

Die erregende Kraft, welche auf diese Weise aufgefunden wird, ist eine Funktion der Orientation des Moleküls im Verhältnis zum Lichtvektor der einfallenden Welle. Das gleiche muss folglich auch für das Moment des Moleküls eintreffen. Wenn man indes eine neue Funktion durch den Ausdruck

$$(7) \qquad \mathfrak{P} = N \cdot \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \mathfrak{p}_M(\vartheta, \varphi, \psi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi d\psi$$

definiert, wo N die Zahl der Moleküle pro cm^3, $\mathfrak{p}_M$ das Moment

[1] M. Planck, Berl. Ber. 1902, p. 470.

des Moleküls und ϑ, φ, ψ Orientationswinkel, so verschwinden die letzten sichtbaren Spuren der molekularen Betrachtungsart. Wir sind von molekularen Grössen zu einer molaren, mediumdynamischen gelangt[1].

Jene Grösse $\mathfrak{P}$, *die Polarisation*, ist für das optische Feld innerhalb und ausserhalb des Mediums massgebend. Aus ihr berechnet sich das Aussenfeld — oder richtiger ein Mittelwert vom Typus (6) — durch die Gleichung

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \mathrm{rot}_M \mathrm{rot}_M \int \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} dS, \tag{8}$$

wo die Integration über das ganze Medium läuft; und aus ihr ergibt sich die durchschnittliche erregende Kraft nach der Gleichung

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{E}_0 + \mathrm{rot}_M \mathrm{rot}_M \int_{S(\sigma)} \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} dS, \tag{9}$$

wo $S(\sigma)$ das ganze Körpervolumen ausserhalb σ ist.

Es fragt sich nun, wie ist $\mathfrak{P}$ zu berechnen, welchen Gesetzen gehorcht es als Funktion des Ortes? Die Antwort muss aus den Gleichungen (1), (7) und (9) zu schöpfen sein. Zusammen ergeben sie eine Integralgleichung zur Bestimmung von $\mathfrak{P}$. Im einfachsten Falle, wenn σ eine Kugel ist und $\mathfrak{p}$ also von ϑ, φ, ψ unabhängig wird, kommt

$$\mathfrak{P}(M) = \frac{N}{H(\omega)} \left\{ \mathfrak{E}_0 + \mathrm{rot}_M \mathrm{rot}_M \int_{S(\sigma)} \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} dS \right\}, \tag{10}$$

wo $H(\omega)$ eine auf die Molekel bezügliche aus den $H_j(\omega)$ zusammenzusetzende Funktion der Frequenz ist. (10) gibt $\mathfrak{P}(M)$ als Funktion von dem Quotienten

$$G = \frac{N}{H(\omega)} \tag{11}$$

und von $\mathfrak{E}_0$.

[1] Es ist wohl kaum vonnöten, besonders hervorzuheben, dass, obgleich die molekularen Einzelheiten durch eine Mittelung wie (7) gleichsam verwischt werden, sie dennoch für den numerischen Wert von $\mathfrak{P}$ von Bedeutung sind. (Vgl. VII und VIII.)

Die Gleichung (10) lösen wir durch ein Verfahren mit sukzessiven Annäherungen auf. Wir gehen dabei von der folgenden physikalischen Überlegung aus.

Im Strahlungsfelde einer Lichtquelle sei ein dispergierender Körper gelegen. Ob sie sich dabei innerhalb oder ausserhalb des Körpers befindet, ist gleichgültig. Aus der Lichtquelle strömt eine unbegrenzte Lichtwelle $\mathfrak{E}_0$ nach allen Richtungen mit der Vakuumgeschwindigkeit c, von allen sonstigen elektromagnetischen Erregungen unabhängig und unbehindert. Durch $\mathfrak{E}_0$ werden die resonanzfähigen Teilchen in Mitschwingen versetzt, und zwar werden die durch $\mathfrak{E}_0$ erregten Momente gemäss (1)

$$\mathfrak{p}^{(0)} = \frac{\mathfrak{E}_0}{H(\omega)} .$$

Ebenso lange wie die Welle $\mathfrak{E}_0$ dauern auch diese erzwungenen Schwingungen an. Dank ihnen verhält sich jedes Teilchen wie eine sekundäre Lichtquelle, die wiederum Wellen der Geschwindigkeit c nach allen Richtungen entsendet. Auch diese sekundären Lichtwellen regen die Resonatoren in genau derselben Weise wie die primäre zu Schwingungen an und erzeugen dadurch das molekulare Moment

$$\mathfrak{p}^{(1)} = \frac{1}{H(\omega)} \operatorname{rot}_M \operatorname{rot}_M \int_{S(\sigma)} \frac{\mathfrak{P}^{(0)}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} dS$$

wo

$$\mathfrak{P}^{(0)} = N\mathfrak{p}^{(0)} = G\mathfrak{E}_0 .$$

Das Spiel beginnt sodann von neuem, usf.

Zur Verkürzung führen wir einen Operator Λ ein, durch die Gleichung

$$\Lambda_1(\mathfrak{F}) = \operatorname{rot}_1 \operatorname{rot}_1 \int_{S(\sigma_1)} \frac{\mathfrak{F}\left(t - \frac{r_{12}}{c}\right)}{r_{12}} dS_2$$

definiert. Hier meint $\mathfrak{F}$ einen beliebigen Vektor, der Index 1 den Aufpunkt und der Index 2 den mit dem Integrationselemente laufenden Ort. Dann ergibt sich für die Polarisation

$$(12) \qquad \mathfrak{P} = N\sum_0^\infty{}^{(j)}\, \mathfrak{p}^{(j)} = G\left\{\mathfrak{E}_0 + \sum_1^\infty{}^{(n)}\, G^n \Lambda_1\Lambda_2 \ldots \Lambda_n (\mathfrak{E}_0)\right\} .$$

(12) ist also die Lösung von (10). Wir erkennen, dass unser aus der physikalischen Natur des Problems hergeleitetes Annäherungsverfahren mit den in der Theorie der Integralgleichungen üblichen Methoden der sukzessiven Approximationen übereinstimmt.

Nach dieser Methode den allgemeinen Fall eines begrenzten Mediums zu behandeln, ist wohl ein Ding der Unmöglichkeit, denn aus den wiederholten verwickelten Integrationen erwachsen unüberwindliche Schwierigkeiten. Aussichtsreicher scheint es, das Problem der unbegrenzten Medien in Angriff zu nehmen.

Das allgemeinste Problem der Lichtausbreitung in unbegrenzten Medien ist folgendes: wir stellen uns eine beliebige Anzahl Lichtquellen, im Medium eingebettet, vor. Kugelwellen breiten sich mit der Geschwindigkeit c aus. Wie schwingt der Polarisationsvektor $\mathfrak{P}$?

Das Problem der sphärischen Wellen aber kann mittelst einer komplexen Transformationsformel[1] auf das Problem der *ebenen Wellen* reduziert werden. Da letzteres die Bedürfnisse der physikalischen Klarheit ebenso gut befriedigt, wie es die Betrachtung sphärischer Wellen tut, aber mathematisch weitaus einfacher ist, beschränken wir uns auf dasselbe.

Es gehe also von $s = 0$ die ebene Welle aus

$$\mathfrak{E}_0 = \Re e^{i(\omega t - \chi s)}; \quad \chi = \frac{\omega}{c}; \tag{13}$$

worin s die laufende Koordinate der Wellennormale ist. Wir untersuchen die Abänderung des Schwingungszustandes durch das Medium im Raume $s > 0$.

In diesem Falle können die Integrationen in der Tat erledigt werden. Man findet (IV: § 2), dass $\mathfrak{P}$ eine Funktion von der Form

$$\mathfrak{P} = G \cdot f(s) \cdot \mathfrak{E}_0(s) \tag{14}$$

ist, wo die Funktion $f(s)$ durch eine Reihe definiert ist.

Während $\mathfrak{E}_0$ die Gleichung

$$\Delta \mathfrak{E}_0 = -\chi^2 \mathfrak{E}_0$$

erfüllt, kann das offenbar jetzt nicht mehr für $\mathfrak{P}$ zutreffen.

[1] H. Weyl, Ann. d. Phys. **60**. p. 481. 1919.

Aus (14) folgt nämlich

$$\Delta\mathfrak{P} = -\chi^2\left(1 - \frac{2}{i\chi}\frac{f'}{f} + \frac{1}{(i\chi)^2}\frac{f''}{f}\right)\mathfrak{P} \tag{15}$$

Nun zeigen wir in IV: § 2, dass f der Differentialgleichung

$$f''(s) - 2i\chi f'(s) - (i\chi)^2\frac{4\pi G}{1 - \frac{4\pi}{3}G}f(s) = 0 \tag{16}$$

genügt. Substituieren wir $f''(s)$ aus (16) in (15), so bekommen wir kurz

$$\Delta\mathfrak{P} = -\chi^2\frac{1 + \frac{8\pi}{3}G}{1 - \frac{4\pi}{3}G}\mathfrak{P},$$

oder

$$\Delta\mathfrak{P} = -\chi^2 n^2\mathfrak{P}, \tag{17}$$

wenn

$$n = \sqrt{\frac{1 + \frac{8\pi}{3}G}{1 - \frac{4\pi}{3}G}} \tag{18}$$

eine für die Wellenfortpflanzung im betreffenden Medium charakteristische Grösse ist, die wir fernerhin *den Brechungsindex* nennen. Die Momente der Moleküle sind also in einer Wellenbewegung inbegriffen, deren Wellenlänge n mal kürzer als im Vakuum ist.

Aus (18) folgt

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3}G = \frac{4\pi}{3}\frac{N}{H(\omega)}. \tag{19}$$

Das ist das wohlbekannte Lorenz-Lorentzsche Gesetz, auf dem Grunde der Maxwell-Hertzschen *Vakuumgleichungen* abgeleitet.

Diejenigen Autoren, die sich zuvor mit der molekularen Optik beschäftigt haben, scheinen, mit einer einzigen Ausnahme, die Gleichung (17) oder doch die gleichbedeutende, speziellere

$$\mathfrak{P} = \Sigma e^{(i\omega t - n\chi s)} \tag{17 a}$$

als Ausgangspunkt ihrer Überlegungen genommen zu haben, was freilich durch die gesamten Erfahrungen über die Geschwindigkeit der Wellenphasen nahegelegt wird. Dann aber würde (17) eine empirische Tatsache sein, deren theoretische Begründung noch ausständig wäre.

Die Ausnahme ist Reiche[1]. Er betrachtet die Dispersion an ausserordentlich verdünnten Gasen, wo der Abstand der Moleküle von der gleichen Grössenordnung wie die Wellenlänge oder sogar gross gegen die Wellenlänge ist. Für das Moment eines Moleküls s macht er den Ansatz

$$\mathfrak{P}^s = \mathfrak{q}^s \cdot e^{-ik_0(\alpha x_s + \beta y_s + \gamma z_s)}; \quad k_0 = \frac{\omega}{c}.$$

$$\mathfrak{q}^s = \mathfrak{q}^{0s} + \varkappa \mathfrak{q}^{1s} + \varkappa^2 \mathfrak{q}^{2s} + \ldots,$$

wo $\varkappa$ ein Parameter ist von der Grössenordnung Wellenlänge durch mittlere Molekülentfernung. Zur Bestimmung der $\mathfrak{q}$ findet er Integralgleichungen, die sich in Differentialgleichungen vom Typus

$$\varphi''(x) + p^2 \varphi(x) = 0$$

verwandeln lassen, wo p eine vom Medium abhängige Konstante ist. Die Wellenlänge der Phasenbewegung ist also nicht die gleiche wie die der im Vakuum fortschreitenden Welle.

Vermöge (1) und (19) können wir *die erregende Kraft* $\mathfrak{E}'$ als Funktion von $\mathfrak{P}$ und n gestalten

$$\mathfrak{E}' = \frac{4\pi}{3} \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} \mathfrak{P}. \tag{20}$$

Dieser Ausdruck beruht also ausser auf dem Hertzschen Ansatze (2) nur auf der durch (1) ausgedruckte Linearität der Lichterscheinungen. Es ist jedoch möglich, zu demselben auch auf eine zweite Weise zu gelangen, indem man anstatt der Linearität entweder den Wellenansatz (17 a) oder das Differentialgesetz (17) verwendet. Es ist dies der Weg von Ewald, Esmarch, Natanson und Oseen.

Prinzipiell steht dieser Weg dem unsrigen nach, denn während die Linearität der Lichterscheinungen kaum anzuzweifeln ist, sind bekanntlich in einem Dielektrikum Polarisationen möglich, welche

[1] F. Reiche, Ann. d. Phys. **50**. p. 1 u. 121. 1916.

(17 a) nicht befriedigen, so z. B. betreffend die elektrischen Wechselfelder innerhalb des Dielektrikums eines Schwingungskreises, und auch der allgemeinere Ansatz (17) dürfte wohl noch eine eingehende Prüfung nötig haben, in erster Linie über sein Verhalten sehr nahe an einem festgehaltenen Molekül (zwecks der erregenden Kraft) aber ferner auch im Falle, wo die Ausdehnung des Mediums und die Wellenlänge von der gleichen Grössenordnung sind. Dagegen besitzt namentlich die Methode von Oseen bedeutende Vorzüge betreffs Einfachkeit und praktischer Brauchbarkeit in den zahlreichen Fällen, wo (17) unzweifelhaft unbedenklich ist. Wir wenden sie im folgenden wiederholt an und geben sie deshalb in IV mit unwesentlichen Abänderungen wieder.

Sowohl in der Darstellung Oseens wie in der obigen wird *das Lorentz-Lorenzsche Gesetz* unter der Annahme einer sphärischen Fläche um das Molekül gewonnen. Nun haben wir aber gesehen, dass die Wirkungsfläche im allgemeinen eine kompliziertere Gestalt zugeschrieben werden muss, und man wäre daher noch im Ungewissen über die Tragweite jenes Gesetzes. Dass es indessen wenigstens eine beträchtliche Allgemeingiltigkeit besitzt, kann leicht dargetan werden. In VII: § 2 geschieht das unter der Annahme, dass die Wirkungsfläche ein Rotationsellipsoid ist, innerhalb dessen sich ein einziger Resonator befindet. Wir kommen in VIII wiederum auf das Lorentz-Lorenzsche Gesetz zurück und zwar unter allgemeineren Bedingungen.

In guter Übereinstimmung mit den klassischen Theorien finden wir also, dass ein bestrahltes Medium von Wellenzügen durchsetzt ist, die andere Wellenlänge besitzen als die der Welle von gleicher Frequenz im Vakuum, und dass der Brechungsindex mit den Resonatorenkonstanten genau so wie in der Lorentzschen Elektronentheorie verknittelt ist. Es drängt sich dann die Frage auf nach dem Verhältnis unserer Theorie zu den gewohnten Grundgleichungen der älteren Theorien. Gelten die Maxwellschen Gleichungen?

Die Mediumgleichungen von Maxwell

$$(21)\quad -\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{H}} = \operatorname{rot}\mathfrak{E}\,; \qquad (22)\quad \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{D}} = \operatorname{rot}\mathfrak{H}\,;$$

$$(23)\quad \mathfrak{D} = n^2\mathfrak{E}\,;$$

wozu die Solenoidalitätsbedingungen

$$\text{(24)} \qquad \begin{cases} \operatorname{div} \mathfrak{H} = 0 ; \\ \operatorname{div} \mathfrak{D} = 0 ; \end{cases}$$

kommen, enthalten drei Vektoren $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{H}$. Welche Bedeutung kommt ihnen zu?

Wir behaupten, dass die Maxwellschen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ gleich der mittleren elektrischen bzw. magnetischen Kraft am betreffenden Orte sind. Hier, wie immer, wenn wir von örtlichen Mittelwerten sprechen, definieren wir sie nach der in der Lorentzschen Elektronentheorie üblichen Weise, setzen somit z. B.

$$\text{(25)} \qquad \mathfrak{E} = \frac{\int e dS}{S},$$

wo e das molekular exakte Feld ist und die Integration über einen »physikalisch unendlich kleinen» Bereich S zu erstrecken ist, d. h. über einen Bereich, der neben dem Wellenlängenkubus klein ist, aber dennoch möglichst viele Moleküle enthalten soll.

Die im Obigen angegebene erregende Kraft $\mathfrak{E}'$ an einem Molekül kann entweder als ein Mittelwert der erregenden Kräfte an einer grossen Anzahl Moleküle oder auch als ein zeitlicher Mittelwert an ein und demselben Molekül aufgefasst werden und ist immer unter Ausschluss der vom fraglichen Molekül selbst herkommenden Kräfte zu berechnen. Der räumliche Mittelwert $\mathfrak{E}$ der Kraft ausserhalb der elektrischen Ladungen ist selbstverständlich von jenem begriffsmässig verschieden.

Um den räumlichen Mittelwert aufzufinden, fassen wir zuerst einen festen Raumpunkt im Medium ins Auge und mitteln die dortige elektrische Kraft zeitlich über diejenigen Zeitintervalle, in denen alle Molekülmittelpunkte um wenigstens einen Molekülhalbmesser a (exakter ausgedrückt: den Halbmesser der Wirkungsfläche) vom Punkte entfernt sind. Wir erkennen sofort, dass dieser Mittelwert der vorher berechneten Kraft $\mathfrak{E}'$ gleich ist.

Sodann fassen wir einen beliebigen *Zeitpunkt* ins Auge und mitteln die Kraft *räumlich* über diejenigen Punkte im bewussten Volumenelement S, deren Abstand vom nächsten Molekülmittelpunkt die Grösse a übersteigt. Man erkennt unmittelbar, dass dieser Vorgang das gleiche Ergebnis wie der vorige liefern muss.

Zur Vervollständigung haben wir somit nur den Beitrag des Inneren der Moleküle zu berechnen, und wir betrachten dabei das Feld drinnen als eine Übereinanderlagerung der Kraft $\mathfrak{E}'$ und der intramolekularen Kraftfelder.

Von diesen machen wir uns jetzt das einfachste denkbare Bild, indem wir uns ein einziges um den Molekülmittelpunkt schwingendes Moment $\mathfrak{p}$ vorstellen, das dadurch zustande gekommen sei, dass sich eine positive Ladung $+e$ aus dem Molekülmittelpunkte in der Richtung der erregenden Kraft um die Strecke $+l$ verschiebt und eine negative Ladung $-e$ um eine gleiche Strecke im entgegengesetzten Sinne.

Die Kraft (2) kann für Entfernungen von der Grössenordnung der Moleküldimensionen schlechthin als eine elektrostatische Koppelung betrachtet werden. Wir schreiben demgemäss

$$\mathfrak{e} = -\operatorname{grad}\left(\frac{e}{r_1} - \frac{e}{r_2}\right), \tag{26}$$

wo $\mathfrak{e}$ das Feld des Moleküls in einem Punkte in den Entfernungen r_1 und r_2 von der positiven bzw. negativen Ladung bedeutet.

Dann lässt sich die Integration über den Kugelraum ohne Schwierigkeit erledigen (IV: § 4). Wir finden für jedes Molekül einen Beitrag $-\frac{4\pi}{3}\mathfrak{p}$, mithin nach (25)

$$\mathfrak{E} = \frac{\mathfrak{E}'S - \frac{4\pi}{3}\mathfrak{p}\cdot NS}{S} = \mathfrak{E}' - \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P} \tag{27}$$

oder infolge (20)

$$\mathfrak{E} = 4\pi\frac{1}{n^2-1}\mathfrak{P}. \tag{28}$$

Die Berechnung der mittleren magnetischen Kraft findet sodann ganz ähnlich statt. Zuerst wird ebenso wie $\mathfrak{E}'$ eine »erregende magnetische» Kraft $\mathfrak{H}'$ ermittelt. Zu diesem Zwecke benutzen wir den von Hertz gegebenen Ausdruck

$$\frac{1}{c}\operatorname{rot}_M\frac{\dot{\mathfrak{p}}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r} \tag{29}$$

für die magnetische Kraft im Felde eines Erregers. Zum Schluss kommt

$$\mathfrak{H}' = \frac{4\pi n}{n^2 - 1} \mathfrak{s} \wedge \mathfrak{P},$$

wo $\mathfrak{s}$ der Einheitsvektor der Wellennormale ist. Dasselbe Verfahren, welches betreffs $\mathfrak{E}$ verwendet wurde, könnte natürlich dann auch zur rechnerischen Ermittlung des räumlichen Mittelwertes $\mathfrak{H}$ dienen; es dürfte aber ebenso einleuchtend sein, unmittelbar aus dem physikalischen Bilde darüber zu urteilen. In der Tat müssen ja die magnetischen Felder rings um eine Molekel, deren Polarisation sich ändert, Kreislinien sein, so dass sie den Mittelwert nicht zu beeinflussen vermögen. Wir müssen somit haben

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}' = 4\pi \frac{n}{n^2 - 1} \mathfrak{s} \wedge \mathfrak{P}. \tag{30}$$

Bei der Ableitung von (20) und (30) (Vgl. Kap. IV) ist div $\mathfrak{P} = 0$ gesetzt worden, was ja wegen der Transversalität der Wellen erlaubt sein muss, wofern man die Amplitude der Welle als konstant innerhalb der Bereiche von der Grössenordnung der Wellenlänge betrachtet. Wir haben also die Formelzusammenstellung:

$$\Delta \mathfrak{P} = -\chi^2 n^2 \mathfrak{P} = \frac{n^2}{c^2} \ddot{\mathfrak{P}}; \tag{31}$$

$$\operatorname{div} \mathfrak{P} = 0; \tag{32}$$

$$\mathfrak{E} = \frac{4\pi}{n^2 - 1} \mathfrak{P}; \tag{33}$$

$$\mathfrak{H} = \frac{4\pi n}{n^2 - 1} \mathfrak{s} \wedge \mathfrak{P}; \tag{34}$$

und wollen darlegen, dass (33) und (34) den Maxwellschen Gleichungen Genüge tun.

Aus (34), oder besser IV: (56) folgt mit Hinblick auf (33)

$$-\frac{1}{c} \dot{\mathfrak{H}} = \frac{4\pi}{n^2 - 1} \operatorname{rot} \mathfrak{P} = \operatorname{rot} \mathfrak{E},$$

d. h. (21) ist befriedigt. Wir sollten ferner nach (21) und (22) haben

$$-\frac{1}{c^2} \ddot{\mathfrak{D}} = \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathfrak{E} = \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathfrak{E} - \Delta \mathfrak{E}$$

oder nach (31), (32) und (33)

$$\ddot{\mathfrak{D}} = 4\pi \frac{n^2}{n^2 - 1} \ddot{\mathfrak{P}}.$$

Diese Gleichung ist erfüllt, wenn

$$\mathfrak{D} = 4\pi \frac{n^2}{n^2 - 1} \mathfrak{P} = n^2 \mathfrak{E} \tag{35}$$

wie es gemäss (23) sein soll. Endlich folgt das System (24) unmittelbar aus (32) zusammen mit (33) bzw. (34).

Wir ersehen also: Wenn wir den Maxwellschen Vektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ die reale Bedeutung räumlicher Mittelwerte erteilen, so folgen die Maxwellschen Mediumgleichungen aus den unsrigen. Der Vektor $\mathfrak{D}$ ist dagegen für uns nur eine Rechnungsgrösse, durch Gleichung (23) definiert.

Ewald[1] hat den Versuch gemacht, die Verschiebung $\mathfrak{D}$ molekular zu begründen. Er geht in der Weise vor, dass er zuerst das Gesamtpotential Π exakt errechnet, sodann einen Mittelwert $\overline{\Pi}$ bildet, um »die Schroffen und Zacken des mikroskopischen Feldes» herauszuheben und zuletzt an diesem Mittelwerte die Operation rot rot bewerkstelligt.

Auch bei den nicht-kristallinischen Dielektriken lässt sich dasselbe leicht ausführen (IV: § 6). Wir finden als Mittelwert

$$\Pi = \frac{4\pi \mathfrak{P}}{\chi^2 (n^2 - 1)}$$

oder nach Ausführung des rot rot

$$\text{rot rot } \overline{\Pi} = \text{graddiv } \overline{\Pi} - \Delta \overline{\Pi} = \frac{4\pi n^2}{n^2 - 1} \mathfrak{P}$$

was mit (35) zusammenstimmt.

Aber — besitzt ein derartiger Vorgang auch wirklich eine physikalische Bedeutung?

Die Notwendigkeit zwischen der erregenden Kraft $\mathfrak{E}'$ und dem Maxwellschen $\mathfrak{E}$ zu unterscheiden, ist schon längst erkannt

[1] P. P. Ewald, Ann. d. Phys. l. c. p. 131 u. 134.

worden. Aus der Lorentzschen Elektronentheorie folgt als Verknüpfungsgleichung gerade die Formel (27):

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}.$$

Es ist indessen interessant zu bemerken, wie der physikalische Inhalt jener Gleichung hier, trotz der unveränderten Form, verschoben worden ist. Nach Lorentz[1] würde sie aussprechen, dass nicht nur die Maxwellsche elektrische Kraft $\mathfrak{E}$ an dem Molekül wirksam wäre, sondern auch eine Kraft $\frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$, welch letztere aus den polarisierten Molekülen ausserhalb der Lorentzschen Kugel herrühren würde. Für uns besagt hingegen dieselbe Gleichung

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}' - \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P},$$

dass der räumliche Mittelwert $\mathfrak{E}$ sich aus einem Teile $\mathfrak{E}'$ zusammenfügt, der die Gesamtwirkung der Zustrahlungen aller Moleküle nebst der äusseren Welle angibt, und einem Teile, $-\frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$, der durch die lokale Polarisation $\mathfrak{P}$ gänzlich bestimmt ist und den Beitrag *der inneren Molekülfelder* darstellt.

Falls unsere Aufgabe nur die wäre, Mittelwerte vom Typus (6) zu betrachten, könnte das Gesagte genug sein. Im sechsten Kapitel wird indessen im Zusammenhang mit der diffusen Zerstreuung des Lichtes eine Erscheinung behandelt, welche von Mittelwerten vom Typus (5) bestimmt ist. Dies bringt die Notwendigkeit mit sich, auch gewisse nicht-lineare Funktionen von $\mathfrak{P}$ zu betrachten. Eine Funktion dieser Art ist z. B. diejenige, welche *die elektromagnetische Energie* im durchstrahlten Medium angibt.

Die Energieformeln der Theorien von Maxwell und Lorentz

$$U = \frac{\mathfrak{E} \times \mathfrak{D}}{8\pi}; \quad T = \frac{\mathfrak{H} \times \mathfrak{H}}{8\pi}; \tag{36}$$

sind bekanntlich von einer gewissen Willkür belästigt. Ihre Rechtfertigung finden sie daher letzten Endes erst durch die bestätigen-

[1] H. A. Lorentz, The Theory of Electrons, p. 138, Leipzig, B. G. Teubner, 1916.

den Prüfungen, denen man ihre Folgerungen hat unterziehen können.

Eine ganz analoge Stellung nehmen sie auch hier ein. Wir vermögen in der Tat keine andere Ableitung zu liefern als die von Lorentz[1] in seiner Elektronentheorie gegebene. Dass diese Ableitung (vgl. IV: § 7), mit ihren Anklängen an die Maxwellsche Äthertheorie, weder hypothesenfrei noch genügend durchsichtig ist, dürfte öfters empfunden worden sein. Die endgültige Beseitigung der Schwierigkeiten kann wohl nur auf Grund einer besonderen Theorie der *Energie*fortpflanzung erfolgen. Eine solche ist bekanntlich gegenwärtig auf ganz anderen Gebieten gleichfalls sehr erwünscht. In wie weit sie ganz neuartige Hypothesen nötig hätte, kann natürlich hier nicht entschieden werden.

Wird nun gleichwohl (36) akzeptiert, so kann die elektromagnetische Gesamtenergie $W = U + T$ leicht ermittelt werden als Funktion von $\mathfrak{P}$ und n, oder, wenn der Körper absorbiert, $\mathfrak{P}$, ν und $\varkappa$:

$$n = \nu - i\varkappa.$$

Im Mittel über eine ganze Schwingungsperiode kommt

$$(37) \qquad \overline{W} = \frac{2\pi\nu^2}{(\nu^2 - \varkappa^2 - 1)^2 + 4\nu^2\varkappa^2}\mathfrak{D}^2; \quad \mathfrak{P} = \mathfrak{D}e^{i\omega t}.$$

Diese Energie muss in der Richtung der Welle fortschreiten, und es liegt nahe anzunehmen, dass der ganze Energiebetrag (37), die Phasenwelle begleitend, mit der Phasengeschwindigkeit fortgeführt wird. Es ist aber klar, dass ein solcher Gedanke mit ernsten Schwierigkeiten behaftet ist, denn in denjenigen Fällen, wo $\nu < 1$ ist, würde sich die Energie schneller als das Licht verbreiten, was dem vorausgesetzten, durch (2) charakterisierten Ausbreitungsmechanismus des Lichtes direkt widerstreitet.

Jedoch, wenn man, von jenem, physikalisch anfechtbaren Bilde aus, den sekundlich absorbierten Energiebetrag berechnet, gelangt man zum gleichen Ergebnis, wie wenn man *den Poyntingschen Satz* benutzt. Und wenn man lediglich eine konservative Extinktion des Lichtes annimmt (diffuse Zerstreuung, Kap. VI), so gelangt man zu dem gleichen Ergebnis, wie wenn man nach den

[1] H. A. Lorentz, Encykl. d. math. Wiss., Bd V 2. p. 242.

Gesetzen der klassischen Elektronentheorie *die Strahlungsdämpfung der Resonatoren* berechnet und daraus den Extinktionskoeffizienten erschliesst.

Diese Einstimmigkeiten sind vorläufig nur ein Kuriosum. Aber hinter diesem Kuriosum steckt eine Unklarheit, die weitere Untersuchungen notwendig macht.

§ 2. Einige Erscheinungen der klassischen Optik nach dem Ewald—Oseenschen Auslöschungssatze; Ausblick über Dielektriken im elektrostatischen Felde.

Zweck des vorliegenden Paragraphen ist in erster Linie, die Brechung, Reflexion und Beugung von dem atomistischen Standpunkt aus zu besprechen. Wir können auch sagen, es handle sich um eine Untersuchung des optischen Feldes ausserhalb eines durchstrahlten Mediums, im Gegensatz zum vorigen Paragraphen, der den optischen Vorgängen im Inneren des Mediums gewidmet war.

Die Vorteile der Oseenschen Mathematik treten hier noch klarer an den Tag. Die Beziehung zwischen dem Felde ausserhalb und innerhalb des Mediums ist nämlich in diesem Falle stets durch die eine Formel IV: (36).

$$(38)\quad \mathfrak{E}_0 + \frac{1}{\chi^2(n^2-1)}\,\mathrm{rot}_M\,\mathrm{rot}_M \int_{\Sigma}\left[\mathfrak{D}\frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu}\mathfrak{D}\right]\frac{e^{i(\omega t-\chi r)}}{r}\,d\sigma = 0\,;$$

gegeben. Aus ihr müssen die erwähnten Erscheinungen lediglich durch zweckmässige Umformungen zu gewinnen sein.

Gegen ein Medium, das durch eine unendliche Ebene Σ etwa nach oben begrenzt ist, falle die Welle $\mathfrak{E}_0$ auf. Im Inneren des Mediums breite sich die Welle aus:

$$(39)\qquad \mathfrak{P} = \mathfrak{D}e^{i\omega t} = \mathfrak{D}e^{i(\omega t - n\,\chi r\times\mathfrak{s})}\,;$$

($\mathfrak{s}$ = Einheitsvektor der Wellennormale).

Der physikalische Inhalt der »Auslöschungsformel» (38) lässt sich alsdann folgendermassen aussprechen: Wenn die Wellen $\mathfrak{E}_0$ und (39) mit einander in Gleichgewicht sind, entsenden die in der Welle (39) inbegriffenen Resonatoren eine Strahlung, welche unterhalb der Grenzfläche die Welle $\mathfrak{E}_0$ genau auslöscht, ober-

halb derselben die reflektierte Welle erzeugt. Es ist deutlich, dass diese Aussage quantitativ ist; ist alles richtig, müssen sich die Fresnelschen Formeln aus (38) herausstellen.

Die Berechnung von (38) wird in V: § 1 und 2 vollbracht. Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen der klassischen Optik ist vollkommen.

Ähnliche Aufgaben haben sich früher Esmarch [1], Natanson [2] und Ewald [3] gestellt. Die beiden erstgenannten Gelehrten betrachten jedoch nur senkrechte Inzidenz der auffallenden Welle. Ewald nimmt hingegen das allgemeine Problem in Angriff. Seine Ausführungen, welche die Kristalle betreffen, und unsere Behandlung desselben Problems bei Flüssigkeiten und anderen nichtkristallinischen Dielektriken ergänzen sich gewissermassen.

Wenn das Medium nicht eine ganze Hemisphäre ausfüllt, sondern Kanten besitzt, treten auch *Beugungserscheinungen* auf. Infolge der Beschränkung unserer Theorie auf dielektrische Körper fällt die Mehrzahl der Beugungserscheinungen ausserhalb derselben, so in erster Linie die Erscheinungen an metallenen Schirmen. Quincke [4] hat jedoch auch die Beugung an Häutchen aus Kollodium, Jodsilber, u. a. m. untersucht. Wir entwickeln daher in V: § 3 kurz die Theorie der Beugung am Rande einer dielektrischen Lamelle. Wiederum kommt dies auf eine Bestätigung der alten Optik hinaus.

Statt der direkten Untersuchung des Lichtfeldes kann man mit Oseen [5] den Weg über die Grenzbedingungen einschlagen. Die von ihm angedeutete molekulare Begründung der Maxwellschen Randbedingungen kann leicht ausgeführt werden, wird jedoch im folgenden nicht wiedergegeben werden. Es ist einleuchtend, dass die Randbedingungen hier nichts von ihrer früheren grundlegenden Bedeutung behalten. Sie sind lediglich ein mathematischer Kunstgriff. In der physikalischen Natur des Problems gibt es nichts, was zu ihrer Einführung zwänge.

In allen diesen Anwendungen hat sich der Auslöschungssatz als zuverlässiger Führer erwiesen. Hierbei ist jedoch zu bedenken, dass dieser Satz, wie seine Ableitung in IV zeigt, noch

[1] W. Esmarch, l. c.
[2] L. Natanson, l. c.
[3] P. P. Ewald, Ann. d. Phys. l. c. p. 117.
[4] G. Quincke, Pogg. Ann. **132**. p. 321, 1867.
[5] C. W. Oseen, Physik. Zeitschr. l. c.

mehr oder weniger als empirische Tatsache betrachtet werden muss. Ob er auch dann gültig bleibt, wenn die Wellenlänge mit den Körperdimensionen vergleichbar oder sogar ihnen gegenüber gross ist, muss in jedem Einzelfall geprüft werden. In V: § 4 betrachten wir daher das entgegengesetzte Extrem der in der Optik betrachteten Verhältnisse, *das elektrostatische Feld.* Auch in diesem Falle ist es möglich, die vom Dielektrikum herkommenden Kräfte in zwei Teile zu spalten, deren einer ein Integral über die Oberfläche des Körpers ist. Wir setzen an Stelle des Ansatzes (2):

$$\text{grad}_M\left(\mathfrak{P} \times \text{grad}_M \frac{1}{r}\right) \tag{40}$$

und bekommen wieder, ähnlich wie (9):

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{E}_0 + \text{grad}_M \int_S \mathfrak{P} \times \text{grad}_M \frac{1}{r}\, dS, \tag{41}$$

wo $\mathfrak{E}_0$ die von äusseren Elektronen herrührende Kraft ist. Mittels des Gausschen Satzes gehen wir zu Oberflächenintegralen über, und erhalten (V: § 4)

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{E}_0 - 4\pi\mathfrak{P} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P},$$

wo der zweite Term rechts aus dem Integral über die Berandung kommt und der dritte aus dem Integral über die kugelförmig angenommene Wirkungsfläche. Aus der elektrostatischen Definition der Dielektrizitätskonstante gewinnen wir ferner eine Beziehung (V: (22)) zwischen $\mathfrak{E}_0$, $\mathfrak{P}$ und der Dielektrizitätskonstante ε

$$\mathfrak{E}_0 = \frac{4\pi\varepsilon}{\varepsilon - 1}\mathfrak{P}. \tag{42}$$

Diese Gleichung zeigt unmittelbar, dass $\mathfrak{E}_0$ und das Berandungsglied $-4\pi\mathfrak{P}$ sich *nicht* aufheben.

Das bedeutet natürlich nicht, dass die Gleichung (38) falsch wäre. Wenn man dort einen Limesübergang vornimmt, ergibt sich in der Tat gerade die Beziehung (42). Die Interpretation des Randintegrales (38) als eines von den Feldern der molekularen

Resonatoren hervorgebrachten, *die äussere Kraft kompensierenden* Feldes verliert jedoch ihren physikalischen Sinn. Die Deutung des Gliedes $-4\pi\mathfrak{P}$ ist hingegen in diesem statischen Falle einfach und wohlbekannt.

Eine Zerlegung des Einflusses des Dielektrikums in einen Teil, $\frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$, der auf der Polarisation in der Umgebung der betrachteten Molekel beruht, und in einen Teil, $-4\pi\mathfrak{P}$, der auf einer Flächenbelegung an der Berandung beruht, ist bekanntlich schon längst an der Hand der Maxwellschen und verwandter Anschauungen vielfach ausgeführt worden.

§ 3. Die diffuse Zerstreuung des Lichtes.

Als ein weiteres Beispiel zu der von Oseen entwickelten Methode wollen wir auch die Diffusion des Lichtes in Gasen erörtern, und wir tun dies um so lieber, weil die Frage nach der Natur dieses Vorganges bis in die letzten Jahre zum Teil strittig geblieben ist.

Die experimentellen Beiträge zur Diskussion sind dabei verhältnismässig spärlich gewesen, wie es wegen der Geringfügigkeit des zu beobachtenden Effektes in experimentell herstellbaren Gasschichten ganz natürlich ist. Die Forschung ist hauptsächlich auf die Extinktion in den langen Schichten der irdischen Atmosphäre beschränkt gewesen, deren Zusammensetzung unserer Beeinflussung entzogen ist. Die Ergebnisse der Experimentalforschung gehen wohl noch kaum über eine ziemlich rohe Bestätigung der bekannten Rayleighschen Gesetze für die Extinktion und den Polarisationszustand des zerstreuten Lichtes hinaus. Was sich aber *hinter* der Rayleighschen Formel

$$h = \frac{32\pi^3(n-1)^2}{3N\lambda^4}$$

verbirgt, ist stets eine theoretische Frage geblieben, und die Theorie hat während der letzten zwei Jahrzehnte schon mehrere verschiedene Antworten versucht.

Als diese Formel zum ersten Male in ihrer obigen Gestalt abgeleitet wurde[1], erfolgte dies unter der Voraussetzung, dass die

[1] Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) **47**. p. 375. 1899.

Extinktion durch die Anwesenheit kleiner dielektrischer Kugeln im Medium bewirkt würde. N wäre dann die Anzahl der Kugeln in der Volumeinheit und n der Brechungsexponent des durch die eingebetteten Teilchen modifizierten Mediums. Die Ableitung schloss sich also nahe an diejenigen Vorstellungen an, welche die früheren Theorien desselben Verfassers begründeten und welche die Extinktion in der Atmosphäre *durch deren Staubgehalt* erklären wollten.

Schon in der angeführten Abhandlung sprach indessen Lord Rayleigh einen neuen Gedanken aus, der bald die älteren Vorstellungen in der allgemeinen Auffassung ablöste. Er fragte sich, ob nicht schon die Gasmoleküle selber eine Inhomogenität des Mediums involvieren müssten, die sich in einer Extinktion kundgäbe. Das Resultat konnte er folgendermassen zusammenfassen: »We may conclude that the light scattered from the molecules would suffice to give us a blue sky, not so very greatly darker than that actually enjoyed». Die Extinktion durch den Staub wurde also mit einer Extinktion *durch die einzelnen Moleküle* ersetzt.

Für die drei Jahre jüngere Theorie von Planck[1] wurde diese Auffassung vom Ursprung der Extinktion massgebend. Auch Planck sucht die Ursache der Zerstreuung in der Wirkung der einzelnen Moleküle und schliesst dabei ausdrücklich jegliche Inhomogenität in Gebieten, die gross sind gegen die molekularen Entfernungen, aus. Was er in erster Linie beabsichtigt, ist, den inneren Mechanismus ausfindig zu machen, und er zieht zu diesem Zwecke seine frühere Theorie über die Strahlungsdämpfung von Resonatoren heran. Die Gleichung des schwingenden Dipols ist nach Planck[2]

$$Kf + Lf'' - \frac{2}{3c^3} f''' = Z'_0 ,$$

wo f das elektrische Moment des Dipols, Z'_0 die erregende Feldstärke und K und L Konstanten sind. Das dritte Glied dieser Gleichung ergibt gerade die Dämpfung durch Strahlung und ist als das Charakteristische der Planckschen Theorie anzusehen.

Diese Theorie ist jedoch nicht Einwänden seitens einiger For-

[1] M. Planck, Berl. Ber. 1902. p. 470; 1904. p. 740.

[2] M. Planck, Wied. Ann. **60**. p. 591. 1897.

scher entgangen. Zuerst wandte sich Mandelstam[1] in einer Reihe von Aufsätzen, dann auch Oseen[2] dagegen. Was ihnen bedenklich erschien, war gerade das Glied $-\frac{2}{3c^3} f'''$. Sie wollten zeigen, dass die genauere Durchrechnung an der rechten Seite ein ebenso grosses Glied erscheinen liesse und dass infolgedessen die Zerstreuung im Falle optisch homogener Substanzen in Fortfall käme. Anderseits zeigten Gans und Happel[3] sowie Lorentz[4], dass die gegen das Strahlungsglied angeführten Gründe nur für die Kristalle richtig waren, wo die Moleküle geordnet sind; für die Gase, wo jedes Molekül sich nach den Gesetzen des Zufalls bewegt und die Moleküle folglich völlig regellos verteilt sind, müsste das Strahlungsglied beibehalten werden. Hier treten uns also *die statistischen Eigenschaften der Gase* als entscheidender Grund entgegen. Aber nur *dadurch*, dass sie dem Strahlungsgliede den Eintritt in die Schwingungsgleichung ermöglichen.

Dass die statistischen Eigenschaften beobachtbaren Einfluss auf die Opaleszenzstrahlung ausüben müssen, war bereits ein paar Jahre vorher von Smoluchowski[5] ausgesprochen worden. Die Vorstellungen über den Mechanismus aber waren bei ihm von ganz anderer Art. Denn er untersuchte die statistischen *Dichteschwankungen*, die sich *in endlichen Volumelementen* eines Gases abspielen, am auffallendsten in der Nähe des kritischen Punktes, und folgerte, dass sie eine »Körnigkeit» der Struktur bildeten, welche Opaleszenz erregen müsste, und zwar aus denselben Gründen, wie sie Lord Rayleigh für seine erste nichtmolekulare Theorie entwickelt hatte.

Dass auch die Dichteschwankungen gerade zur Rayleighschen Formel führen, wurde etwas später von Einstein[6] an der Hand der Maxwellschen Mediumdynamik streng bewiesen. Ein etwas einfacherer, aber nicht völlig strenger Beweis ist auf den gleichen Grundlagen von Lorentz[7] geliefert worden.

---

[1] L. Mandelstam, Ann. d. Phys. **23**. p. 626. 1907; Phys. Zeitschr. 8. p. 608. 1907; **9**. p. 308 u. 641. 1908.

[2] C. W. Oseen, Phys. Zeitschr. **17**. p. 341. 1916.

[3] R. Gans u. H. Happel, Ann. d. Phys. **29**. p. 291. 1909.

[4] H. A. Lorentz, Proc. Amsterd. **13**. p. 92. 1910.

[5] M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **25**. p. 205. 1908.

[6] A. Einstein, Ann. d. Phys. **33**. p. 1275. 1910.

[7] H. A. Lorentz, Les Théories statistiques en Thermodynamique, p. 86. Leipzig, B. G. Teubner. 1916.

Diese beiden Erklärungen der Zerstreuung, die Dämpfungsstrahlung der Moleküle und die Opaleszenzstrahlung der groben Dichteschwankungen, sind sie nun im Grunde eine und dieselbe, oder gelten sie zwei verschiedenen Erscheinungen? Smoluchowski scheint geneigt zu sein, die Frage im letzteren Sinne zu beantworten. Nachdem er für Luft im Normalzustande einen Extinktionskoeffizienten vom Betrage $h = 3.10^{-8}$ aus den Dichteschwankungen berechnet hat, schreibt er[1]: »Nach Lord Rayleigh ist die Luft ein trübes Medium, dessen Teilchen die Luftmoleküle selbst sind, und daraus erklärt sich die blaue Farbe des Himmels und die Lichtabsorption in der Atmosphäre. Rayleighs Berechnung ergibt für h (unter Annahme $N = 4.10^{19}$) den Wert 7.10^{-8}. Obige Rechnung würde also beweisen, dass auch die lokalen Dichteunterschiede dabei in merklicher Weise mitspielen».

Das soeben formulierte Problem wurde 1916 von Oseen[2] durch eine Notiz in Physik. Zeitschrift aktuell gemacht, indem er die Extinktion in einen Rayleigh-Planckschen und einen Keesom-Einsteinschen Teil zerlegte und zugleich darauf hinwies, dass, wenn beide Vorgänge unabhängig von einander wirken würden, der Extinktionskoeffizient den doppelten Betrag

$$h = 2.\frac{32\pi^3(n-1)^2}{3N\lambda^4}$$

besitzen müsste, was mit den Erfahrungen unverträglich ist.

Um diesem Problem gerecht zu werden, schien es mir wünschenswert, die Zerstreuung vom molekularen Standpunkt einer Prüfung zu unterziehen. Inzwischen hatte auch Buchwald[3] dieselbe Aufgabe in Angriff genommen. Er bediente sich dabei der vorher erwähnten Methode von Reiche. Da diese Methode eine Reihenentwicklung enthält, deren einzelnen Glieder mühselige Integrationen erforderten, so gelang es ihm nur, die Zerstreuung in demjenigen Grenzfalle zu berechnen, wo die gegenseitige Beeinflussung der Resonatoren vernachlässigt werden konnte, mithin im Falle einer überaus dünnen Lagerung.

Ich selbst[4] benutzte die Methode von Oseen, welche den ge-

[1] M. v. Smoluchowski, l. c. p. 217.
[2] C. W. Oseen, Phys. Zeitschr. **17**. p. 233. 1916.
[3] E. Buchwald, Ann. d. Phys. **52**. p. 775. 1917.
[4] H. R. Lundblad, Ann. d. Phys. **57**. p. 581. 1918.

wöhnlichen, grossen oder mässigen, Lagerungsdichten angepasst ist. Meine Aufgabe war dabei nicht nur, die Rayleighsche Formel wiederzufinden und in den oben auseinandergesetzten Beziehungen zu diskutieren, sondern überdies zu ermitteln, ob sich bei sehr hohen Drucken oder in den Absorptionsbanden irgendwie erhebliche Abweichungen von jener Formel vorfänden.

Die Grundlagen der Betrachtungen sind kurz die folgenden. Wir denken uns ein Gas, welches ein beliebiges Volumen ausfüllt, z. B. den unbegrenzten Raum. In diesem Medium breite sich eine ebene Welle aus, wie wir es in § 1 erläutert haben, und wir wählen ihre Normale zu x-Achse in einem, im übrigen beliebigen, rechtwinkligen Koordinatensystem. Durch die gedachten Bedingungen

$$0 < x < L; \quad 0 < y < L; \quad 0 < z < L;$$

schneiden wir einen Würfel aus und wollen denjenigen Teil des Feldes ausserhalb des Würfels berechnen, welcher von den Resonatoren des Würfels herkommt.

Das gesamte Feld der betreffenden Resonatoren ist in einem äusseren Punkte M:

$$\mathfrak{E} = \mathrm{rot}_M \mathrm{rot}_M \sum_i \frac{\mathfrak{p}_i\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} N_i \Delta S_i , \tag{43}$$

worin die Summation über das ganze Volumen des Würfels erstreckt werden soll und $N_i \Delta S_i$ die Zahl der Moleküle im Volumelement ΔS_i, $\mathfrak{p}_i$ das durchschnittliche Moment der dortigen Resonatoren ist.

Infolge der Molekularbewegungen schwankt die Zahl N in jedem Raumelemente um einen mittleren Wert N_0. In einem gegebenen Augenblicke ist die Molekülzahl N natürlich eine sehr verwickelte, strenge genommen diskontinuierliche, Funktion der Koordinanten, ausserdem noch von der Art der Festlegung der Raumelemente ΔS abhängig. Diese Funktion ist jedoch immer durch eine dreidimensionale Fouriersche Reihe darstellbar:

$$N = N_0\Big(1 + \sum_m \sum_n \sum_p B_{mnp}\, e^{i\frac{\pi}{L}(mx + ny + pz)}\Big),$$

wo m, n und p jedes für sich die Reihe der negativen und positiven ganzen Zahlen durchlaufen sollen und die Koeffizienten B nur vom absoluten Betrage der Parameter m, n und p, nicht von ihrem Zeichen abhängig sind. Nach Einstein[1] können die statistischen Gesetzen jener Koeffizienten auf thermodynamischem Wege erschlossen werden, und wir kennen damit alles, was über die Dichteverteilung nötig ist.

Zudem müssen noch die Momente $\mathfrak{p}$ für jedes Raumelement bekannt sein. Als eine erste Annäherung machen wir den Ansatz

$$N_0\mathfrak{p} = \mathfrak{D}e^{i(\omega t - n_0 \chi r)}, \tag{44}$$

worin n_0 der normale Brechungsindex des Gaswürfels ist und $\mathfrak{D}$ ein konstanter Vektor sein soll. Natürlich dürfte n_0 etwaigenfalls komplex sein. Durch Einsetzen von N und $\mathfrak{p}$ in (43) ermittelt sich $\mathfrak{E}$. Nachdem sodann die Intensität wie üblich durch Multiplikation mit dem konjugierten komplexen Ausdruck und dem Faktor $^1/_2$ aufgefunden ist, erübrigt es allein, eine Mittelung über die B zu vollziehen, um die durchschnittliche Intensität des Opaleszenzfeldes im Punkte M zu bekommen. Der Extinktionskoeffizient ergibt sich dann sehr leicht.

Wenn n_0 reell ist, so kommt aus den Rechnungen

$$h = \frac{8\pi^3}{3N\lambda^4} \frac{(n_0^2 - 1)^2}{n_0}.$$

Genau die gleiche Formel findet auch Planck[2], während Lord Rayleigh[3] zum Ausdrucke

$$h = \frac{32\pi^3(n_0 - 1)^2}{3N\lambda^4}$$

gelangt, und endlich Einstein[4] den Wert

$$h = \frac{8\pi^3}{3N\lambda^4} \cdot \frac{(n_0^2 + 2)^2}{9} \cdot (n_0^2 - 1)^2$$

[1] A. Einstein, l. c.
[2] M. Planck, l. c. p. 749.
[3] Lord Rayleigh, l. c. p. 379.
[4] A. Einstein, l. c. p. 1293.

berechnet. Die Bezeichnungen der genannten Verfasser sind behufs leichteren Vergleiches zweckmässig abgeändert worden.

Zwischen den obigen Formelvarianten zu entscheiden, ist wohl heutzutage unmöglich. Wenn n_0 nahe gleich Eins ist, wie in der Erdatmosphäre, werden alle drei Ausdrücke identisch. Erst bei sehr hohen Drucken werden die Abweichungen merklich.

Ist der Brechungsindex komplex, $n_0 = \nu - i\varkappa$, ergibt sich:

$$h = \frac{8\pi^3}{3N\lambda^4} \cdot \frac{(\nu^2 - \varkappa^2 - 1)^2 + 4\nu^2\varkappa^2}{\nu}.$$

Dieser Koeffizient h betrifft natürlich nur die Zerstreuung. Der Koeffizient $\varkappa$ fliesst im Gegenteil aus der Gesamtwirkung aller derjenigen verschiedenartigen Extinktionsvorgänge her, welche sich in dem Medium abspielen.

Da $\varkappa$ und, noch mehr, $\varkappa^2$ sehr kleine Zahlen sind, werden die Abweichungen vom Rayleighschen Gesetz stets sehr winzig sein. Die Absorptionsbezirke beeinflussen sonach die Zerstreuung nur indirekt durch den Brechungsindex. Die Rayleighsche Formel besteht fort.

Es liegt auf der Hand, dass eine Diskussion des Betrages der selektiven Zerstreuung um die Spektrallinien in dem engen Rahmen der vorliegenden Abhandlung nicht stattfinden kann. Es scheint mir jedoch, dass die Bedeutung jener Erscheinung in einigen Beziehungen nicht hinlänglich beachtet worden ist. Vielleicht liegt ein solcher Fall in der atmosphärischen Optik vor; das Minimum der atmosphärischen Durchlässigkeit in der grünen Spektralgegend scheint mit einem Überschuss an grünen Strahlen im diffusen Himmelslicht verknüpft zu sein, was auf selektive Zerstreuung an den zahlreichen terrestrischen Linien in diesem Spektralbereiche hindeutet.

Der Ansatz (44) setzt voraus, dass der Einfluss der Dichteschwankungen auf die erregende Kraft unerheblich ist. Ob dies in Wirklichkeit zutrifft, kann wohl nicht ohne Rechnungen entschieden werden. Falls eine derartige Einwirkung stattfindet, sollte sie als *eine Druckabhängigkeit* der Zerstreuung zum Vorschein kommen. In der zitierten Arbeit habe ich den Versuch gemacht, dieser Frage näher zu treten. Leider wurden die Rechnungen etwas langwierig, so dass ich auf ihre Wiedergabe verzichten muss. Als Resultat stellte sich zwar ein Druckkoeffizient heraus; er war

jedoch so klein, dass man ihn wohl immer unberücksichtigt lassen kann. Wiederum müssen wir also die Rayleighsche Formel bestätigen.

Dies ist also der Gang der Rechnung und die Resultate insofern als sie aus den Formeln abzulesen sind. Was sagen sie denn aus über die Fragen, welche wir eingangs streiften? Opalesziert ein homogener Körper? Gibt es ein oder zwei Zerstreuungsmechanismen? Entsteht die Zerstreuung dem Dämpfungsglied oder den Dichteschwankungen zufolge, oder sind sie beide im Grunde eins?

Wir nennen einen Körper optisch homogen, dessen Ungleichheiten sich erst dann zeigen, wenn man zu Dimensionen von der Grössenordnung der Molekülentfernungen herabsteigt. Im Sinne dieser Definition homogen sind also etwa die Kristalle, nicht aber die Gase und überhaupt strukturlose Körper, in denen die Moleküle nach den Gesetzen des Zufalles verteilt sind und folglich lokale Verdichtungen vorhanden sind, deren Ausdehnung gross gegen die Molekülentfernungen ist, obgleich vielleicht klein gegen die Wellenlänge. Unsere Definition ist enger als diejenige von Planck, welche nur optische Gleichwertigkeit von Elementen erfordert, die von der Grössenordnung der optischen Wellenlängen sind, und welche darum auch die trüben Medien von Rayleigh miteinschliesst.

Das Aussenfeld eines »homogenen» Körpers wird erhalten, wenn wir in (43) N durch N_0 ersetzen und somit die Dichteschwankungen unterdrücken. Dieses Feld ist, wie leicht zu ersehen, nichts anderes als das im vorigen Paragraphen besprochene, welches durch ein Flächenintegral dargestellt werden kann und die Reflexion und Beugung des Lichtes ergibt. Es enthält keinen Anteil von der Natur eines Opaleszenzfeldes. *Ein homogener Körper streut das Licht nicht.* Und dieses Ergebnis ist von jeder Annahme über das Dämpfungsglied unabhängig. Wir sind in diesem Punkte in vollständigem Einklang mit den Ansichten von Buchwald [1].

Es ist leicht zu erkennen, wie es kommt, dass wir zu anderen Resultaten als Planck gelangen. Denn was Planck berechnet hat, und *richtig* berechnet hat, ist die Zerstreuung des Lichtes in einem Medium, wo die Schwingungen der Differentialgleichung mit dem dreigepunkteten Dämpfungsgliede genügen. Er hat aber

[1] E. Buchwald, l. c. p. 807 u. ff.

nicht untersucht, ob diese Gleichung allgemein gültig ist. Hier treten die Arbeiten von Mandelstam, Lorentz und Oseen ergänzend hinzu, nach welchen das Dämpfungsglied in homogenen Medien fortfällt. Die Anwendung der Theorie von Planck auf solche Körper ist demnach verboten.

Nach den angeführten Arbeiten ist das Dämpfungsglied $-\frac{2}{3c^3}\ddot{f}'''$ nur ein statistischer Mittelwert, muss aber als solcher in jedem Medium vorhanden sein, dessen Moleküle den Gesetzen des Zufalls gehorchen. Dichteschwankungen und Strahlungsglied sind also untrennbare Folgeerscheinungen der statistischen Natur des Mediums, je ein verschiedener Ausdruck für dieselbe physikalische Wirklichkeit. Nach Belieben kann man die Natur des Mediums in der einen oder anderen Gestalt in die Rechnungen tragen: das heisst aber, *zwei verschiedene Methoden* zur Lösung des nämlichen Problems zu besitzen, die alle beide das gleiche Endergebnis liefern. Die Methode der Dichteschwankungen ist von Einstein, Lorentz, Langevin[1] und Buchwald benutzt worden; die Methode der Strahlungsdämpfung von Planck und Natanson[2], deren Behandlung des Problems auch sonst, als strenge molekulartheoretisch, bedeutendes Interesse bietet.

§ 4. Der elektro-optische Kerr-effekt.

Bei den Berechnungen, welche den bisherigen Erläuterungen zugrunde liegen, haben wir im allgemeinen von den charakteristischen geometrischen Eigenschaften *der Wirkungsfläche* abgesehen und ihr fast durchwegs die Kugelgestalt beigelegt. Es fragt sich nun, ob diese weitgehende Vereinfachung der Tatsachen in allen Fällen statthaft ist. Das dem nicht so ist, dafür bietet der Kerreffekt ein Beispiel.

Auch der Kerreffekt gehört zu denjenigen Erscheinungen, für deren Natur mehrere Bilder vorgeschlagen und entsprechend viele Theorien ausgearbeitet wurden. Wie verschiedenartig auch die Grundlagen auf den ersten Blick scheinen, so fallen *die Ergebnisse* der Theorien gleichwohl in mehreren Teilen zusammen. Es trifft

[1] P. Langevin, Bull. Soc. Franc. **4**. p. 80. 1910.

[2] L. Natanson, Krak. Anz. (A). p. 1. 1914; Phil. Mag. (6). **38**. p. 269. 1919.

dies z. B. betreffs der Dispersion der Doppelbrechung zu. Zum Glück gibt es jedoch auch ein Gebiet, wo die Resultate in auffallender Weise aus einander gehen — den Temperaturkoeffizient. Mangels experimenteller Untersuchungen hat man indessen diesen Weg zur Entscheidung bisher nicht betreten können. Erst die diesbezüglichen Experimente von Bergholm, zum Teil noch nicht publiziert, scheinen weitere Fortschritte zu ermöglichen.

Die qualitativen oder lediglich phänomenologischen Theorien aus älterer Zeit wollen wir hier unberücksichtigt lassen. Wir haben es dann noch mit den Theorien von Voigt[1], Havelock[2], Langevin[3] und Born[4] zu tun.

Voigt nimmt an, dass die sog. quasielastische Kraft in der Dispersionstheorie nur eine Annäherung ist, die bei sehr starken Elongationen der Elektronen einer Erweiterung bedarf. Wenn die Elektronen im elektrischen Felde ihre Ruhelage eingenommen haben und eine Lichtwelle einfällt, so werden sie um jene Ruhelage kleine Schwingungen ausführen. Die zurücktreibende Kraft ist aber nicht mehr genau die gleiche wie in der spannungslosen Flüssigkeit, und auch nicht dieselbe für Schwingungen, welche in der Richtung der Kraftlinien, oder senkrecht darauf erfolgen.

Havelock führt als Ursache der Doppelbrechung eine durch das Feld erweckte Anisotropie der Molekülverteilung an. Während die Moleküle, welche an und für sich isotrop sein können, in einer erregungslosen Flüssigkeit ganz unregelmässig um einander geworfen sind, sollen sie, wenn das Feld angelegt wird, durch irgend einen Mechanismus wenigstens teilweise geordnet werden, und zwar derart, dass man auf die Längeneinheit etwa in der Richtung der Kraftlinien mehr Moleküle rechnet als in der senkrechten Richtung. Es ist offenbar, dass man eine sehr dichte Lagerung der Moleküle annehmen muss, um einer Ansicht wie dieser beipflichten zu können. Die Theorie hat demgemäss anscheinend nur äusserst wenige Vertreter gefunden.

Diese beiden früheren Theorien lassen das Entstehen der Doppelbrechung qualitativ verstehen und haben ausserdem an ein

---

[1] W. Voigt, Gött. Nachr. p. 330. 1898; Vgl. Grætz, Handbuch der Elektrizität, I. p. 330, Leipzig, 1918.

[2] T. H. Havelock, Proc. Roy. Soc. (A) **80**. p. 28. 1907; Phys. Rev. **28**. p. 136. 1909.

[3] P. Langevin, Le Radium, **7**. p. 249. 1910.

[4] M. Born, Berl. Ber. p. 647. 1916; Ann. d. Phys. **55**. p. 177. 1918.

wichtiges quantitatives Gesetz herangeführt: die Havelocksche Formel für *die Dispersion der Doppelbrechung:*

$$\frac{\gamma \lambda n_0}{(n_0^2 - 1)^2} = \text{Const}, \tag{45}$$

wo γ die Kerrkonstante, λ die Wellenlänge, n_0 der normale Brechungsindex. Nach Mac Comb[1] und Lyon[2] stimmt sie bei der Mehrzahl der untersuchten Flüssigkeiten mit den Messungen recht gut überein.

Betreffs *der absoluten Verzögerungen der Wellen* liefern sie verschiedene Formeln. Nach Voigt wäre

$$\frac{n_{||} - n_0}{n_\perp - n_0} = +3$$

aber nach Havelock

$$\frac{n_{||} - n_0}{n_\perp - n_0} = -2, \tag{46}$$

wobei $_{||}$ diejenige Welle auszeichnet, deren Schwingungen in der Richtung der Kraftlinien fallen. Versuche von Aeckerlein[3] schienen eine Zeitlang letzterer Formel den Vorzug zu geben. Die experimentellen Schwierigkeiten sind jedoch erheblich, weswegen z. B. Himstedt[4] nach einer sorgfältigen Auseinandersetzung zum Schluss auf den Standpunkt gelangt, dass die Messungen noch nicht hinreichend genau sind, um das Problem zur Entscheidung zu bringen.

Insofern geraten die Theorien sonach wenigstens nicht mit den Versuchen in Widerspruch. Übler steht es, wenn man nach *der Temperaturabhängigkeit* fragt. Diese ist immer sehr gross, beträgt zum Beispiel für Nitrobenzol bei 20° C. etwa 1.5 v. H. pro Grad. Es ist nicht zu ersehen, wie man aus den Vorstellungen von Voigt oder Havelock einen auch nur annähernd so grossen Temperaturkoeffizienten ableiten könne.

---

[1] H. E. Mac Comb, Phys. Rev. **29**. p. 525. 1909.
[2] N. Lyon, Ann. d. Phys. **46**. p. 753. 1915.
[3] G. Aeckerlein, Phys. Zeitschr. **7**. p. 594. 1906.
[4] F. Himstedt, Ann. d. Phys. **59**. p. 332. 1919.

Nun war inzwischen eine andersartige Auffassung über den Grund der Doppelbrechung bei mehreren Autoren[1] zum Ausdruck gebracht worden. Die Doppelbrechung könnte durch Gleichrichtung anisotroper Moleküle durch das Feld bewirkt werden. In einer diesbezüglichen Äusserung hebt Havelock[2] hervor, dass man auch nach dieser Ansicht auf eine Mathematik geführt werde, welche der seinigen ganz analog gestaltet werden könne. Die Idee wird jedoch nicht quantitativ geprüft.

Langevin gebührt daher das Verdienst, die Orientationshypothese zuerst zu einer quantitativen Theorie gemacht zu haben. Die Annahmen der Langevinschen Theorie sind in Kürze:

1. Die Moleküle sind elektrisch und optisch anisotrop, der Einfachheit halber gleichwohl mit Rotationssymmetrie ausgestattet. Der Proportionalitätskoeffizient der Polarisation in der Verknüpfungsgleichung mit der Feldkomponente ist in der Achsenrichtung ein anderer (α_1) als in einer auf der Achse senkrechten Richtung (α_2). Ebenso sind die optischen »Mitschwingungskoeffizienten» verschieden (σ_1 bzw. σ_2).

2. Infolge der elektrischen Anisotropie wird im Allgemeinen an den Molekülen im Felde ein Drehmoment erscheinen. Der Gleichrichtung wirkt indessen die Wärmebewegung entgegen. Der Gleichgewichtszustand wird nach einem bekannten Satze aus der statistischen Mechanik ermittelt, demzufolge das Verteilungsgesetz

$$\frac{e^{\frac{-V(\vartheta)}{kT}} \sin\vartheta d\vartheta}{\int_0^\pi e^{\frac{-V(\vartheta)}{kT}} \sin\vartheta d\vartheta} = 2\pi f(\vartheta) \sin\vartheta d\vartheta \tag{47}$$

sein soll, wo ϑ der Winkel zwischen Molekülachse und Feld ist k die Gaskonstante von Boltzmann, T die Temperatur und $V(\vartheta)$ die potentielle Energie des Moleküls im Felde.

Anisotropie und Gleichrichtung sind also die Grundlagen der Langevinschen Theorie. Über *die Natur der Anisotropie* sagt der Verfasser: »Dans chacune de ces molécules nous admettrons la présence d'électrons liés auxquels la molécule doit a la fois

[1] J. Larmor, Phil. Trans. 190. p. 236. 1898; A. Cotton u. H. Mouton, Compt. Rend. 147. p. 193. 1908; Ann. Ch. et Phys. (8) 19. p. 181; 20. p. 225. 1910. Wohl zuerst bei J. Kerr, Phil. Mag. (4) **50**. p. 453. 1875.

[2] T. H. Havelock, Phys. Rev. l. c.

ses propriétés électriques et ses propriétés optiques. Pour que ces propriétés soient dissymétriques, il est nécessaire que les forces intérieures à la molécule qui tendent à ramener un électron lié vers sa position d'équilibre quand il en est écarté ne suivent pas la même loi dans les diverses directions.» Und er setzt demgemäss in leicht verständlicher Bezeichnungsweise

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + c_1x = eh' \cos \varepsilon$$

(h' = die erregende Kraft der Welle)

$$m\frac{d^2y}{dt^2} + c_2y = eh' \sin \varepsilon ,$$

worin die quasielastischen Kräfte c_1 und c_2 somit verschieden sind.

Wie wir unten sehen werden, ist jene Art von Anisotropie nicht die einzig denkbare, und das Endergebnis hängt in einigen Hinsichten sehr beträchtlich von den in Bezug auf die Anisotropie gewählten Vorstellungen ab.

Aus der Arbeit von Langevin ergeben sich nun zuerst die Gleichungen (45) und (46), und die Theorie leistet mithin erstens das gleiche wie die älteren Theorien. Zweitens aber erhält Langevin eine Temperaturabhängigkeit. In der Tat, als Endergebnis stellt sich die bekannte Formel

$$(48) \quad \gamma = \frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)}{40\,\pi\lambda NkTn_0} \cdot \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1 + 2\alpha_2} \cdot \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1 + 2\sigma_2}$$

heraus. Hier ist ε die Dielektrizitätskonstante, n_0 der normale Brechungsindex, N die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit und λ die Wellenlänge. Nach dieser Formel ist zu erwarten, dass die Grösse

$$(49) \quad \frac{\gamma NTn_0}{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)}$$

von der Temperatur unabhängig sein werde. Innerhalb eines beschränkten Temperaturbereiches ist diese Folgerung von Bergholm[1] annähernd bestätigt worden.

[1] C. Bergholm, Ann. d. Phys. 51, p. 414, 1916.

Die Theorie von Langevin scheint vermöge ihrer Klarheit und einleuchtenden Wahrscheinlichkeit beinahe ohne Schwertstreich gesiegt zu haben, in so weit als es sich um die Flüssigkeiten handelt. Unter denjenigen, welche zugunsten derselben deklariert haben, findet sich auch Voigt.

Während ein Orientierungsvorgang etwa wie der geschilderte jetzt wohl allgemein angenommen wird, sind die Meinungen über die nicht weniger wichtige Anisotropie der Moleküle strittiger. Die Theorie von *Born* beabsichtigt gerade das physikalische Bild in diesem Punkte zu ergänzen, indem er neben den zeitweiligen, erzwungenen Momenten auch feste Momente annimmt, welche auch ausserhalb des Feldes vorhanden sein sollen und eine charakteristische, gerichtete Eigenschaft der Moleküle ausmachen. Wenn dieses Bild richtig ist, wird die Grösse (49) nicht mehr konstant, sondern eine Funktion der Temperatur:

$$B + \frac{M^2}{kT}, \tag{50}$$

wobei M das feste Moment bezeichnet.

Die Temperaturabhängigkeit gibt also, wie auch Born selbst betont, das Mittel ab zur Entscheidung über die Richtigkeit der wetteifernden Theorien. »Unsere Formel zeigt», sagt Born[1], »dass sich ein permanentes Moment M der Molekel dadurch bemerklich machen würde, dass das Produkt QT nicht konstant ist, sondern mit fallender Temperatur ansteigt. Überwiegt das natürliche Moment M, so müsste sogar das Produkt QT^2 konstant sein». (Das Produkt QT ist bis auf einen konstanten Faktor gerade unserer Ausdruck (49).)

Leider waren die bis dahin vorliegenden Beobachtungen zu spärlich, als dass damals aus ihnen zwingende Schlüsse hätten gezogen werden können. Seitdem hat indessen Bergholm neuerdings sehr interessante Messungen angestellt, welche sich über einen verhältnismässig beträchtlichen Temperaturbereich (0 bis 108° C) ausdehnen. Dank seinem gefälligen Entgegenkommen bin ich imstande, seine Resultate, welche noch nicht veröffentlicht sind, bereits jetzt anzuführen und zu verwerten. Er hat fünf Flüssigkeiten zur Prüfung gebracht: Benzol, Toluol, Meta-Xylol, Chlorbenzol und Schwefelkohlenstoff. In sämtlichen Fällen ergaben

[1] M. Born, l. c. p. 220.

sich höchst bemerkenswerte Abweichungen von der nach Langevin zu erwartenden Konstanz. In der Tabelle sind die Ergebnisse betreffs Toluol und Meta-Xylol zusammengestellt, und zwar ist t die Temperatur (Grad C.), γ_t die Kerrkonstante und R der Ausdruck (49), die beiden letzteren bis auf einen konstanten Faktor.

Toluol		
t	γ_t	R
0	1.108	1.446
19	1.004	1.476
41.5	0.908	1.516
60.5	0.840	1.562
99.9	0.719	1.657
108.3	0.697	1.660

Meta-Xylol		
t	γ_t	R
0	1.113	1.455
22	0.990	1.463
49	0.877	1.509
100	0.724	1.638
107.1	0.707	1.655

Ähnliche Resultate stellten sich bei den übrigen Flüssigkeiten heraus. Der Gang ist sehr auffallend, beträgt im untersuchten Intervall etwa 15 Prozent.

Dies ist also die Wirklichkeit nach den Aussagen der Experimente. Können die Theorien mit jener Wirklichkeit in Übereinstimmung gebracht werden?

Die Konstanz von (49) fusst nach *der Theorie von Langevin* auf der Voraussetzung, dass die elektrischen und optischen Dissymmetrien der Formel (48), mithin:

$$\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1 + 2\alpha_2} \text{ bzw. } \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1 + 2\sigma_2},$$

temperaturunabhängig sind. Damit die Theorie den Beobachtungen genüge, müssen jene mit der Temperatur beträchtlich anwachsen, und es ist klar, dass dies ein Auseinanderschreiten oder wenigstens eine auffallende Verbreiterung der Absorptionsgebiete bedeutet. Die Grössenordnung dieses Effektes wäre gross genug, um der experimentellen Prüfung zugänglich zu sein. Mangels derartiger Messungen muss die Frage vorläufig unerledigt gelassen werden. Es ist jedoch gegenwärtig schwierig, für eine solche Vermehrung der Dissymmetrie einen akzeptablen inneren Grund aufzufinden.

Nach *der Theorie von Born* wäre freilich ein Gang vorherzusagen, jedoch nach seinen eigenen Worten im entgegengesetzten Sinne wie der beobachtete. Da die Grösse B in (50) gleichwohl nicht immer das gleiche Zeichen wie M^2 besitzen muss, so habe ich es auch mit einem Ausdruck von der Form

$$a - \frac{b}{T}$$

versucht, wo die Konstanten a und b nach der Methode der kleinsten Quadrate zu bestimmen sind. Selbstverständlich werden die Abweichungen alsdann verhältnismässig klein; die Krümmung der RT-Kurve ergibt sich aber im untersuchten Falle (Toluol) als der tatsächlichen gegensätzlich. Auch die Theorie der permanenten Momente steht demnach machtlos; es sei denn dass die Momente mit der Temperatur veränderlich wären, was wohl erst dann eine überzeugende Erklärung wäre, wenn man dartun könnte, dass *dieselben* Änderungen auch zur Aufklärung irgend einer anderen Erscheinung ausreichen, wie der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante oder verwandter Phänomene.

Es ist daher wahrscheinlich, dass eine Lücke in der ehemaligen Theorie vorhanden ist. Sowohl die Molekularanisotropie von Langevin wie diejenige von Born kann natürlicherweise nicht nur möglich, sondern auch zutreffend sein; es muss aber noch einen dritten Grund der Doppelbrechung geben. Wir wollen diesen in *den asphärischen Eigenschaften der Wirkungsfläche* sehen.

Wir nehmen an, dass die Wirkungsfläche ein Rotationsellipsoid ist und dass sich drinnen ein einziges quasielastisch gebundenes Elektron befindet. Die Bindung des Elektrons sei an und für sich isotrop, aber der Mittelwert derjenigen Kräfte, welche seitens der sonstigen Moleküle an ihm wirken, ist von der Wirkungsfläche und ihrer Orientation abhängig. Das elektrische Moment und folglich auch die potentielle Energie eines Moleküls wird daher im allgemeinen von seiner Achsenrichtung abhängen. Wir erhalten also wiederum eine Gleichrichtung und eine Anisotropie: jedoch, die Anisotropie ist eine Funktion der Gestalt der Wirkungsfläche, somit nicht allein durch elektrische Verhältnisse, sondern auch durch geometrische bedingt. Und sie ist unter einem anderen Gesichtswinkel betrachtet, eine Anisotropie der erregenden Kräfte, nicht der inneren Elektronenbindungen.

Die Rechnungen zerlegen sich in zwei Teile, die Ermittlung des Verteilungsgesetzes und die Untersuchung der Lichtausbreitung.

Erstere Aufgabe ist durch (47) prinzipiell gelöst. Es bedarf nur der Berechnung der potentiellen Energie $V(\vartheta)$. Diese ist nun

$$V(\vartheta) = C - \frac{1}{2} \mathfrak{p}(\vartheta) \times (\mathfrak{E}_p(\vartheta) ,$$

worin C eine Konstante, $\mathfrak{p}(\vartheta)$ die Polarisation eines Moleküls, dessen Achse gegen das Feld um den Winkel ϑ geneigt ist, und $\mathfrak{E}_p(\vartheta)$ die entsprechende polarisierende Kraft ist. Nach § 2 dieses Kapitels und V: § 4 ist

$$\mathfrak{E}_p(\vartheta) = \mathfrak{E} + \operatorname{grad} \int_{\sigma(\vartheta)} \frac{\mathfrak{P}_s \times \mathfrak{n}}{r} d\sigma$$

worin $\mathfrak{n}$ die äussere Normale der Wirkungsfläche ist, und $\mathfrak{P}_s$ die Polarisation im elektrostatischen Felde bezeichnet. Das Flächenintegral kann im ellipsoidischen Falle besonders leicht ermittelt werden. Endlich sind $\mathfrak{E}_p$ und $\mathfrak{p}$ mit einander durch die Beziehung (1) verknüpft.

Den zweiten Teil, die Ausbreitung des Lichtes, erledigen wir mittels der oben, p. 28, und genauer in IV: § 2 entwickelten Wellensummationsmethode. Gemäss dem Ansatze jener Methode, (III· (12)), hätten wir im isotropen Falle

$$(51) \qquad \mathfrak{P}_0 = G \left\{ \mathfrak{E}_0 + \sum_1^\infty{}^{(n)} G^n \Lambda_1 \ldots \Lambda_n(\mathfrak{E}_0) \right\};$$

nur ist die Polarisation, welche sich auf die optischen Wellen bezieht, durch ein angesetztes o von der elektrostatischen Polarisation $\mathfrak{P}_s$ unterschieden worden. Die Rechnungen, welche zu dieser Formel führten oder an sie anknüpften, können mit sehr geringfügigen Abänderungen auf unser Problem übertragen werden. Da jedoch das Ergebnis der Operation Λ jetzt eine Funktion des Winkels θ zwischen Molekülachse und Lichtvektor ist, kann die Polarisation nun mehr erst nach einer Integration über eine Vollkugel aufgefunden werden. Anstelle des Symbols $\Lambda(\mathfrak{E}_0)$ in (12) tritt daher

$$\Lambda'(\mathfrak{E}_0) = \int f(\vartheta) \Lambda_{(n)}(\mathfrak{E}_0) d\Omega ,$$

wo die Elementarkegel $d\Omega$ die Vollkugel überfegen soll, und $f(\vartheta)$ dieselbe Bedeutung wie in (47) hat. Mithin

$$\mathfrak{P}_0 = G \{ \mathfrak{E}_0 + \sum_1^{\infty}{}_{(n)} G^n \Lambda'_1 \ldots \Lambda'_n (\mathfrak{E}_0) \} \tag{52}$$

Um das Problem der Doppelbrechung zu erledigen, brauchen wir nur die zwei speziellen Fälle ins Auge zu fassen, wo der Lichtvektor entweder an den Kraftlinien entlang liegt oder senkrecht darauf steht. Wir finden beidenfalls, ebenso wie im isotropen Medium, dass die Polarisation eine Differentialgleichung von der Form

$$\Delta \mathfrak{P}_0 = - \chi^2 n^2 \mathfrak{P}_0$$

befolgt. Der Wert der Konstante n ist aber verschieden und weicht auch von dem normalen Wert bei der isotropen Flüssigkeit ab.

Während des Ganges der Rechnungen ergeben sich nun zuerst die Formeln (45) und (46) für die Dispersion und die absoluten Verzögerungen, und wir bestätigen somit noch einmal die Aussagen der ehemaligen Theorien über jene Fragen. Auch die Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Feldstärke ist nach unserer Theorie wie nach den vorherigen rein quadratisch. Grösseres Interesse bietet aber unserer Befund betreffs der Kerrkonstante. Nach der Definition dieser Grösse

$$\gamma = \frac{n_{\parallel} - n_{\perp}}{\lambda E^2}$$

kommt unmittelbar aus unseren Rechnungen

$$\gamma = \frac{(n_0{}^2 - 1)^2 (\varepsilon - 1)^2}{2560 \pi^4 \lambda N k T n_0} \cdot \frac{4\pi(\varepsilon + 1) + L_2 (\varepsilon - 1)}{\varepsilon + 2} \cdot (4\pi + 3L_2)^2. \tag{53}$$

Hier bedeutet n_0 den Brechungsindex, ε die Dielektrizitätskonstante, T die absolute Temperatur, N die Molekülzahl pro cm³, λ die Wellenlänge des auffallenden Lichtes im luftleeren Raum und L_2 eine

Funktion der Exzentrizität der Wirkungsfläche, für abgeplattete Ellipsoidengestalt lautend:

$$L_2 = \frac{2\pi}{e^2}\left\{(1-e^2) - \sqrt{\frac{1}{e^2}-1}\ \text{arc sin}\ e\right\}.$$

Um zu erkennen, ob das Glied (53), das meines Erachtens neben den Gliedern von Langevin und Born notwendig vorhanden sein muss, im Vergleich mit diesen wirklich in Betracht kommt, habe ich nach (53) die zugehörige Kerrkonstante für Schwefelkohlenstoff und Benzol berechnet. Ich habe dabei folgende Materialkonstanten benützt:

$CS_2 : n_0 = 1.64$; $\varepsilon = 2.60$; Dichte $\varrho = 1.26$; Molekulargewicht $M = 76$;

$C_6H_6 : n_0 = 1.50$; $\varepsilon = 2.27$; $\varrho = 0.88$; $M = 78$.

Ferner wurde $T = 291$ und $\lambda = 5890$ Å gesetzt und als Wert der Gaskonstante pro Mol. den Wert $8.3035.10^7$ angenommen.

Die errechneten Werte der Konstante γ_{18} sind in der Figur als Funktion des Achsenverhältnisses $\varkappa = \frac{a}{b}$ des Ellipsoids aufgeführt worden. Während die Konstante für die *kugelförmige* Wirkungsfläche gleich Null ist, wächst sie mit abnehmendem Achsenverhältnis auf einen endlichen Grenzwert, der für CS_2 $11.2 \cdot 10^{-7}$ und für C_6H_6 $6.35 \cdot 10^{-7}$ wäre. Die beobachteten Kerrkonstanten sind $3.2 \cdot 10^{-7}$ bzw. $0.4 \cdot 10^{-7}$, also von der zu erwartenden Grössenordnung. Wenn der ganze Effekt vom Gliede (53) herfliessen würde, so müsste das Achsenverhältnis für CS_2 etwa 0.25, für C_6H_6 etwa 0.55 betragen. Das ist jedoch nur eine untere Grenze; die wahre Exzentrizität der Wirkungsfläche braucht nicht so gross zu sein, denn im allgemeinen müssen sich die Langevin-Bornschen Glieder auch bemerkbar machen. Dass (53) in Wirklichkeit nicht der einzige Grund der Doppelbrechung sein kann, folgt bereits aus der wohlbekannten Tatsache, dass der Kerreffekt *negativ* sein kann. Nach (53) wäre er immer positiv, wie es freilich bei den weitaus meisten der bisher untersuchten Stoffe der Fall ist.

In den Rechnungen in Kap. VII wird auch die *verlängerte* Ellipsoidengestalt berücksichtigt. Da die Moleküle nach der Wärmetheorie schnell rotierende Gebilde sind, dürfte die mehr oder weniger abgeplattete Wirkungsfläche die am häufigsten vorkom-

mende sein. Nur bei sehr grossen oder sehr dicht gelagerten Molekülen sind andere Formen wahrscheinlicher.

Bei Temperaturerhöhung ändert sich im allgemeinen die Form der Wirkungsfläche, und zwar derart, dass sich die Exzentrizität vermehrt. Denn je kräftiger die Molekülstösse werden, desto näher können, trotz der abstossenden Kräfte, die Fremdmoleküle an unser Molekül gelangen und desto enger wird sich die Wirkungsfläche

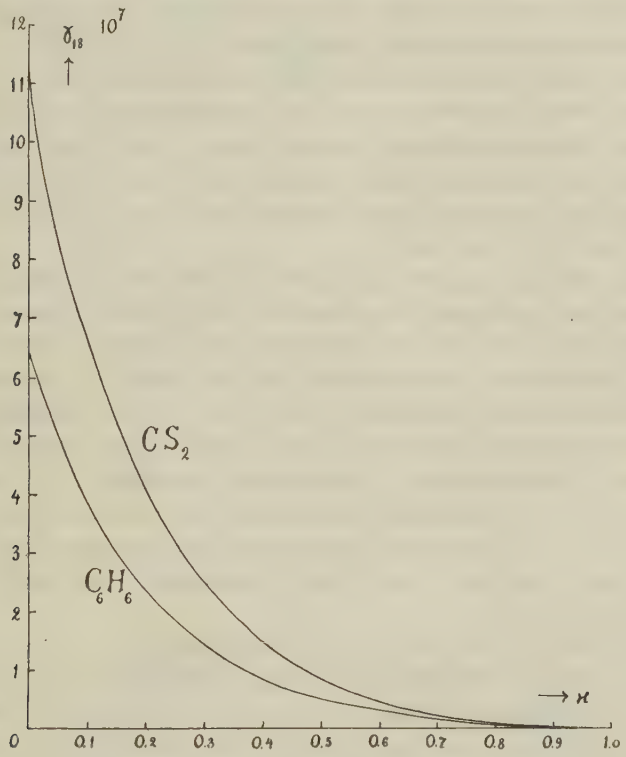

Fig. 1.

dem Molekül anlagern. Aus der Figur erkennt man unmittelbar, wie geringfügige Veränderungen von nöten sind, um Abweichungen wie die von Bergholm beobachteten zu bewirken. Und es liegt auf der Hand, dass die Vergrösserung der Exzentrizität auch im richtigen Sinne wirkt.

§ 5. Die natürliche Drehung der Polarisationsebene in isotropen Flüssigkeiten.

Viele Substanzen, vor allem die zahlreichen organischen Verbindungen komplizierter Struktur, bilden Moleküle, die eine beträchtliche räumliche Ausdehnung und ein erhebliches Trägheitsmoment besitzen müssen und die infolgedessen so langsam rotieren und so oft unter einander zusammenstossen, dass sie während einer Umdrehung schon sehr viele Stösse erfahren. Vielleicht sind die Moleküldimensionen sogar genügend gross, um eine — abgesehen von den Zwischenräumen im Molekülinneren — fast kontinuierliche Raumausfüllung herbeizuführen. Als ein Argument zugunsten dieser Auffassung könnten z. B. die Ergebnisse Debyes[1] bezüglich der Zerstreuung der Röntgenstrahlen an gewissen Flüssigkeiten angeführt werden.

In diesem Falle grosser Moleküle und dichter Lagerung ist es von vornherein zu erwarten, dass die Wirkungsfläche wenigstens in grossen Zügen die charakteristischen geometrischen Eigenschaften des Molekülbaus widerspiegeln und insbesondere die gleichen Symmetrieverhältnisse gewähren wird; sind z. B. zwei unsymmetrische Moleküle zu einander spiegelbildlich, dann müssen sich auch ihre Wirkungsflächen spiegelbildlich verhalten. Dies bringt mit sich eine entsprechende *Asymmetrie der erregenden Kräfte,* ebenso wie die im vorigen Paragraphen angenommene Anisotropie der Wirkungsfläche von einer Anisotropie der erregenden Kräfte begleitet war.

Die natürliche Drehung der Polarisationsebene ist nun mit der Asymmetrie des Moleküls irgendwie verknüpft und man könnte fragen, ob möglicherweise schon jene durch die Gestalt der Wirkungsfläche bedingte Asymmetrie optische Aktivität bewirken würde. In VIII machen wir einen Versuch, die Richtigkeit dieser Vermutung nachzuweisen.

Die Theorie der natürlichen Drehung ist in den letzten Jahren durch Abhandlungen von Born[2], Oseen[3], Gray[4] und Landé[5]

[1] P. Debye u. P. Scherrer, Gött. Nachr. 1916. p. 16.

[2] M. Born, Phys. Zeitschr. **16**. p. 251. 1915; Ann. d. Phys. **55**. p. 177. 1918.

[3] C. W. Oseen, Ann. d. Phys. **48**. p. 1. 1915.

[4] F. Gray, Phys. Rev. (2) **7**. p. 472. 1916.

[5] A. Landé, Ann. d. Phys. **56**. p. 225. 1918; Phys. Zeitschr. **19**. p. 500. 1918.

unter Verwendung molekularer Vorstellungen auf elektromagnetischem Grunde entwickelt worden. Die verschiedenen Darstellungen stimmen darin unter einander überein, dass Moleküle mit unsymmetrisch gelegenen Resonatoren betrachtet werden, dass diese Resonatoren gekoppelt sein sollen, sei es durch lauter elektrostatische Kräfte, sei es in gewissem Grade auch durch andere konservative Kräfte, und endlich darin, dass die Phase der erregenden Welle nicht für alle Resonatoren des Moleküls als gleich angesehen wird. Nur beiläufig werden auch andere mögliche Ursachen der Asymmetrie betrachtet[1], als die unsymmetrische Lage der Resonatoren.

Leider ergeben sich jedoch, auch nach sehr weitgehenden Vereinfachungen bezüglich der Zusammensetzung der Moleküle, so verwickelte Beziehungen zwischen Drehung und Molekülstruktur, dass die Ergebnisse sich im allgemeinen höchstens qualitativ verwerten lassen. Nur Landé[2] hat unter speziellen Voraussetzungen auch eine Schätzung der Grössenordnung des zu erwartenden Effektes durchzuführen vermocht.

Betreffs der Drehung von *Flüssigkeitsgemischen* ist indessen ein *quantitatives* Gesetz von Oseen in seiner oben angeführten Arbeit abgeleitet worden. Nach ihm müsste der Ausdruck

$$\frac{\Omega}{(n^2+2)^2},$$

worin Ω die Drehung und n den Brechungsindex bedeutet, in schwach absorbierenden Flüssigkeiten eine lineare Funktion der Konzentrationen der aktiven Komponenten sein. Eine experimentelle Untersuchung von Wetterfors, die in Bälde als Uppsalaer Dissertation erscheinen wird, hat nun, wie Hr. Wetterfors mich gütigst mitgeteilt hat, deutliche Abweichungen ergeben, die ohne Zweifel ausserhalb der Beobachtungsfehler liegen. Diese Abweichungen müssen wahrscheinlich auf die Weise gedeutet werden, dass der Einfluss des die aktiven Moleküle umgebenden Mediums durch die Theorien von Oseen u. a. noch nicht in seinem ganzen Umfange in die Rechnung getragen ist. Die Theorie ist noch zu unelastisch.

[1] Besonders bei A. Landé, l. c.

[2] A. Landé, Phys. Zeitschr. l. c.

Sieht man die Möglichkeit als zutreffend an, dass wenigstens ein Teil der aktiven Moleküle im Flüssigkeitsgemisch mit einander oder mit den nicht-aktiven Molekülen zu grösseren Komplexen zusammentreten, wären die Abweichungen freilich unschwer zu verstehen. In einigen Fällen scheint nun auch die Frage von den Molekülassoziationen der Prüfung der Experimentalphysik unterbreitet werden zu können[1] und sie wäre vielleicht dadurch schliesslich zu erledigen. In Ermangelung diesbezüglicher Experimente kann die Möglichkeit einer Komplexenbildung gegenwärtig natürlich ebenso wenig zurückgewiesen als bewiesen werden; es dürfte aber dennoch nicht überflüssig sein, bereits unter den jetzt obwaltenden Verhältnissen hervorzuheben, dass wir in der Wirkungsfläche der aktiven Moleküle eine für die Drehung wichtige Grösse haben, bei welcher die übrigen anwesenden Moleküle mitbestimmend sein können. Obwohl die Wirkungsfläche im grossen und ganzen durch diejenigen Kräfte gegeben ist, welche aus dem innerhalb ihrer befindlichen Molekül stammen, muss nämlich stets vorhergesehen werden, dass auch die Form und Ausdehnung der anstossenden Moleküle sowie die von ihnen herrührenden Kräfte die Gestalt und Dimensionen der Wirkungsfläche einigermassen abändern. Wir wollen diese *Deformation der Wirkungsfläche* für die Abweichungen von dem Oseenschen Gesetz verantwortlich machen; sie wäre die bisher unbeachtete Mediumabhängigkeit, welche die experimentellen Untersuchungen andeuten[2].

Eine in prinzipieller Hinsicht einwandsfreie Methode zur Lösung des allgemeinen Problems der Drehung wäre die folgende. Es wird um das betreffende Molekül eine Kugel Γ gelegt, deren Abmessungen neben der Wellenlänge klein sein sollen, die aber so gross gemacht werden soll, wie es mit jener Beschränkung möglich ist. Die Anzahl der eingeschlossenen Moleküle sei $k + 1$, wovon das Molekül im Mittelpunkte das eine ist. Die Zustrahlungen der Moleküle ausserhalb Γ ergeben mit der einfallenden Welle $\mathfrak{E}_0$ eine erregende Welle

---

[1] Vgl. z. B. B. de Szyszkowski, Medd. Vet.-akad. Nobelinst. **3**. Nr. 3 u. 4. 1915.

[2] Ich verdanke meinem Lehrer und Freund Prof. C. W. Oseen die Bemerkung, dass die Wirkungsfläche und ihre Veränderungen möglicherweise auch für die Theorie einiger Formen flüssiger Kristallen in Betracht käme.

$$(54) \qquad \mathfrak{E}'(M) = \mathfrak{E}_0(M) + \mathrm{rot}_M \; \mathrm{rot}_M \int_{S(\Gamma)} \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} dS =$$

$$= \frac{4\pi}{3} \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} \mathfrak{P}(M).$$

Die Moleküle innerhalb Γ erzeugen ferner gewisse starke Felder, welche auf den Lagen der Moleküle beruhen. Das Moment des Moleküls M wird folglich eine Funktion $\mathfrak{p}_M(\mathfrak{E}'; \mathfrak{r}_1 \ldots \mathfrak{r}_k)$ von $\mathfrak{E}'$ und den Fahrstrahlen $\mathfrak{r}_1 \ldots \mathfrak{r}_k$ von M nach den sonstigen k Molekülen, oder richtiger, nach einem im Inneren eines jeden Moleküls nach Belieben gewählten, die Lage des Moleküls kennzeichnenden Punkte. Ausserdem hängt es naturgemäss, strenge genommen, auch von der Orientierung des Moleküls M und der übrigen k Moleküle ab, wovon wir jedoch hier absehen, um die Schreibweise nicht unnütz zu verwickeln. Indem wir den Molekülhaufen innerhalb Γ als ein Riesenmolekül auffassen, das sich im Felde der Welle (54) befindet, können wir $\mathfrak{p}_M(\mathfrak{E}'; \mathfrak{r}_1 \ldots \mathfrak{r}_k)$ etwa nach der von Born entwickelten Methode berechnen. Die $\mathfrak{r}$ bewegen sich aber mit den Molekülen und man muss folglich über alle $\mathfrak{r}$ integrieren. Dadurch wird ein mittleres Moment erhalten, das von der Gestalt der Wirkungsfläche und der Zahl k abhängig ist und ausserdem natürlich von $\mathfrak{E}'$ und den durch die Funktion $H(\omega)$ ausgedrückten Moleküleigenschaften[1]:

$$\bar{\mathfrak{p}}(k, \mathfrak{E}', H(\omega)).$$

Ist K eine grosse Zahl und $w(k)$ die Wahrscheinlichkeit, dass k Moleküle innerhalb Γ vorhanden sind, so erhalten wir daher

$$\mathfrak{P} = N \sum_0^K (k)\, w(k) \bar{\mathfrak{p}}(k, \mathfrak{E}', H(\omega)) = f(\mathfrak{E}', n, N)$$

[1] Zur Vereinfachung nehmen wir $H(\omega)$ für alle Molekeln als gleich an. Dieser Punkt, der einstweilen ganz nebensächlich ist, kann nachher leicht verallgemeinert werden. Zwischen $H(\omega)$ und dem Brechungsindex n besteht eine Verknüpfungsgleichung, vermöge deren $H(\omega)$ durch n ersetzt werden kann.

oder nach (54), weil $\mathfrak{P}$ von $\mathfrak{E}'$ linear abhängig ist:

$$\mathfrak{P} = \frac{4\pi}{3}\frac{n^2+2}{n^2-1} f(\mathfrak{P}, n, N). \tag{55}$$

Aus der Gleichung (55) berechnet sich n für eine links- bzw. rechtszirkularpolarisierte $\mathfrak{P}$-Welle und das Problem ist erledigt.

Die Durchführung dieser Methode würde gleichwohl eine sehr verwickelte Mathematik bringen. In dem vorliegenden Paragraphen, in dem schon wegen der Natur des Problems quantitative Folgerungen nicht erstrebt werden können, ziehen wir darum eine einfachere, aber mehr qualitative Methode vor, die nur für sehr dichte Lagerung der Moleküle unbedenklich ist.

Wir müssen zuerst an (10) eine Bemerkung anknüpfen. Weil das Molekül M nebst seiner Wirkungsfläche bei der Berechnung von (9) festzuhalten ist, besitzt $\mathfrak{P}$ rechts in (9) und (10) nicht genau die gleiche Bedeutung wie links in (10). Denn wenn in der Nähe eines Moleküls M' ein zweites Molekül M in unveränderlicher Lage im Raume befestigt ist, ergibt (7), über alle Orientierungen von M' vollstreckt, ein anderes Resultat, als wenn M, ebenso wie die übrigen Nachbarmoleküle, frei beweglich wäre.

Zumeist ist dieser Unterschied belanglos und wir haben ihn demgemäss bislang vernachlässigt; hier müssen wir ihn jedoch berücksichtigen. Wir können ferner natürlicherweise nicht mehr irgend welche Beschränkungen bezüglich der Form der Wirkungsfläche σ beibehalten.

Um das Molekül M legen wir wiederum die Fläche Γ. Die Moleküle ausserhalb Γ werden dann nur ausserordentlich wenig durch das festgehaltene Molekül M beeinflusst. Es ist demgemäss statthaft, für die aus dem Körpervolumen $S(\Gamma)$ ausserhalb Γ herrührende erregende Kraft zu setzen

$$\frac{4\pi}{3}\frac{n^2+2}{n^2-1}\mathfrak{P} = \frac{4\pi}{3}\frac{n^2+2}{n^2-1}\mathfrak{Q}\, e^{i(\omega t - \chi n \mathfrak{R}\times\mathfrak{s})}, \tag{56}$$

wobei die Bedeutung von $\mathfrak{P}$ aus dem Gesagten unmittelbar hervorgeht und $\mathfrak{R}$ den Vektor vom Koordinatenanfangspunkt nach M bezeichnet. Die Schwingungen der Moleküle innerhalb Γ beruhen hingegen, wie erwähnt, merklich auf dem festgehaltenen Molekül.

Wenn die nach (7) unter Festhaltung von M berechnete, von $\mathfrak{P}$ verschiedene Polarisation an einem Orte M' innerhalb Γ durch $\mathfrak{P}_{fM'}$ bezeichnet wird, so ergibt sich

$$(57)\quad H(\omega)\mathfrak{p}_M = \frac{4\pi}{3}\frac{n^2+2}{n^2-1}\mathfrak{P}(M) + \operatorname{rot}_M \operatorname{rot}_M \int_{\sigma_M}^{\Gamma_M} \frac{\mathfrak{P}_{fM'}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r_{MM'}}\, dS_{M'},$$

wobei die Grenzen des Integrationsraumes durch σ und M am Integralzeichen angedeutet sind.

Zur Berechnung von $\mathfrak{P}_{fM'}$ setzen wir ganz ähnlich

$$(58)\quad H(\omega)\mathfrak{p}_{fM'} = \frac{4\pi}{3}\frac{n^2+2}{n^2-1}\mathfrak{P}(M') +$$

$$\operatorname{rot}_{M'} \operatorname{rot}_{M'} \int_{\sigma_M \sigma_{M'}}^{\Gamma_{M'}} \frac{\mathfrak{P}_{fM''}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r_{M'M''}}\, dS_{M''} + \operatorname{rot}_{M'} \operatorname{rot}_{M'} \frac{\mathfrak{p}_M\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r_{M'M}},$$

wobei wieder eine Fläche $\Gamma_{M'}$ um das Molekül M' gelegt worden ist und die Integration über den Raum zwischen σ_M, $\sigma_{M'}$ und $\Gamma_{M'}$ vollführt werden soll. Die Polarisation $\mathfrak{P}_{fM''}$ an einem Orte des Integrationsraumes wäre eigentlich eine dritte Funktion $\mathfrak{P}$, die unter Festhalten sowohl von M als von M' gebildet werden müsste; wir setzen aber dennoch hier das $\mathfrak{P}_{fM''}$ ein, wie es herauskommen würde, wenn nur M fest wäre. Obgleich dies selbstverständlich an und für sich eine beschränkende Approximation bedeutet, wird jedoch dadurch eine Verbesserung zuwege gebracht im Vergleich zur Behandlung des Problems der Lichtausbreitung in den vorigen Paragraphen. Inwieweit jene noch unerledigte Beschränkung quantitative Schlüsse beeinträchtigen könnte, muss durch besondere Untersuchungen ermittelt werden. Begnügt man sich dagegen mit qualitativen Ergebnissen, scheint es wenig wahrscheinlich, dass die Resultate merklich modifiziert werden müssten.

In VIII werden die Rechnungen vollzogen und zwar unter einigen Verallgemeinerungen über den obigen kurzen Entwurf

hinaus. Die Erweiterungen bezwecken vor allem, unter unseren Ausführungen auch die von Born und Oseen benutzten Vorstellungen mit einzubegreifen.

Der Unterschied zwischen dem Born-Oseenschen Gedankenkreis und dem unsrigen kann an der Figur 2 erläutert werden, welche ein aus einigen Resonatoren R bestehendes und von einer Wirkungsfläche σ umgebenes Molekül zur Veranschaulichung bringt. In die Einbiegungen der Wirkungsfläche können anstossende Moleküle eindringen und im Falle dichter Lagerung sind die Einbieg-

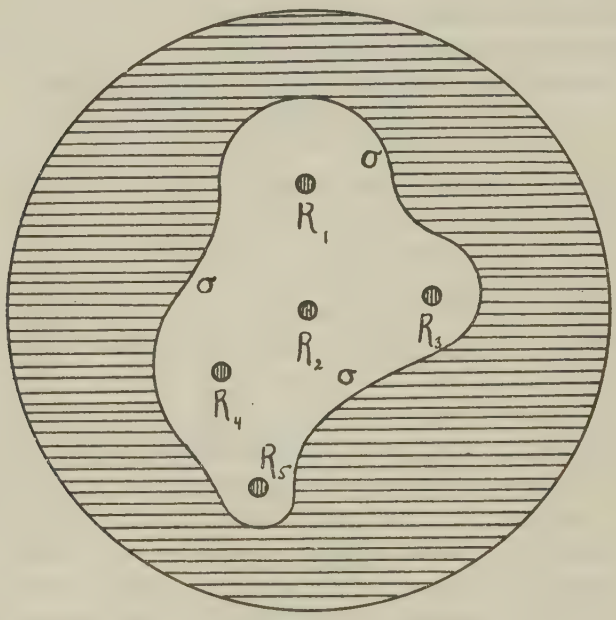

Fig. 2.

ungen andauernd oder doch mit verhältnismässig wenigen Unterbrechungen von polarisationsfähiger Materie ausgefüllt. Diejenigen Gebiete, welche Träger einer Polarisation sind, wurden in der Figur schraffiert gezeichnet. Gemäss der Born-Oseenschen Theorie wäre nun das elektrische Verhalten des Moleküls lediglich durch die Eigenschaften der Resonatoren und ihre gegenseitigen Lagen bestimmt und könnte genau so berechnet werden, wie wenn die Polarisation $\mathfrak{P}_f$ der nächsten Umgebung des Moleküls gleich Null wäre; und dasselbe müsste mithin auch für den Brechungsindex

und die Drehung der Fall sein. Nach unserer in VIII entwickelten Theorie ist hingegen auch die Polarisation $\mathfrak{P}_f$ der äusseren schraffierten Bereiche für das Verhalten unserer Molekel mitbestimmend. Das heisst, die Wirkungsfläche, ihre geometrischen Eigenschaften und Deformationen müssen in die Formeln der Drehung und Dispersion Eingang finden.

In VIII: § 2 weisen wir zuerst nach, dass das Lorentz-Lorenzsche Gesetz für den Brechungsindex nur eine Annäherung ist. Allemal, wenn die Wirkungsfläche infolge Änderungen der Temperatur, des Druckes oder der Zusammensetzung der Flüssigkeit eine Deformation erfährt, müssen auch Abweichungen von jenem Gesetze statthaben[1]. Das gleiche muss auch betreffs des Clausius-Mosottischen Gesetzes für die Dielektrizitätskonstante stattfinden.

In VIII: § 3 behandeln wir sodann die Theorie der Drehung und legen dar, dass die Wirkungsfläche und ihre Deformation auch dort einen ähnlichen Einfluss ausübt. Es liegt gleichwohl in der Natur des Problems, dass quantitative Resultate von unseren allgemeinen Annahmen aus nicht erreicht werden können.

§ 6. Über die Ultrarotabsorption der Gase.

Im Obigen wurde der Absorption des Lichtes nur formal Rechnung getragen, indem wir $n = \nu - i\varkappa$ voraussetzten. Über den Mechanismus der Absorption und über das Geschick der absorbierten Energie haben wir keinerlei Annahmen gemacht.

Es gibt dabei zwei Möglichkeiten[2]: Entweder wird die Energie in Wärme verwandelt (konsumptive Absorption), oder aber sie behält ihre Zustandsform bei und ändert nur ihre Ausbreitungsrichtung (konservative Abs.).

Seit Röntgen[3] wissen wir, dass jedenfalls ein erheblicher Teil der Absorption in den ultraroten Banden konsumptiv ist. Ob es noch Platz für eine konservative Absorption gibt, kann aus den Röntgenschen Experimenten nicht erschlossen werden. Geht man von einer Theorie der Zerstreuung wie der in VI gelieferten aus,

---

[1] Über die Abweichungen von den Lorentz-Lorenzschen und Clausius-Mosottischen Gesetzen vgl. auch die Arbeiten von Wiener und seinen Schülern z. B.: O. Wiener, Leipz. Ber. **61**. p. 113 1909; **62**. p. 256, 1910.

[2] M. Planck, Wied. Ann. **60**. p. 580. 1897.

[3] W. C. Röntgen, Wied. Ann. **23**. p. 1. 1884.

so scheint der Betrag der konservativen Absorption zu klein auszufallen, als dass sie gegenüber der konsumptiven Absorption in Betracht käme. Es sei jedoch bemerkt, dass Planck[1] noch im Jahre 1916 in der konservativen Absorption eine wesentliche Ursache der Extinktion in Ultrarot erblickte.

Es ist immerhin klar, dass die Theorie vor allen Dingen bestrebt sein muss, über den Übergang der Lichtenergie in Wärmebewegung Aufklärung zu gewinnen. Die Theorie von Lorentz[2], gemäss welcher Elektronenschwingungen auf Kosten der Wellenenergie erregt werden und sodann durch die Zusammenstösse der Moleküle von Zeit zu Zeit ihre aufgespeicherte Energie an die Materie verlieren, hat sich bekanntlich in quantitativem Sinne keineswegs bewährt. Wenn Lorentz[3] einige Jahre später auf seine Theorie zurückblickt, muss er dieselbe ablehnen: »We cannot pretend to have satisfactorily elucidated the phenomenon of absorption; its true cause remains yet to be discovered.» Die verwandte Theorie von Bloch[4], der an Stelle des quasielastisch gebundenen Elektrons ein Elektron einführt, das um einen positiven Kern gravitiert, scheint die Schwierigkeiten der Lorentzschen Theorie auch nicht beseitigen zu können.

Jene Theorien fussen noch ganz auf dem Boden der klassischen Elektromagnetik. Experimentelle Untersuchungen von v. Bahr[5], Hettner[6] u. a. haben aber während des letzten Jahrzehntes eine Struktur der ultraroten Banden enthüllt, die von Quantenbeziehungen bestimmt zu sein scheint. Eine Theorie der ultraroten Absorption muss daher notwendig einen quantentheoretischen Einschlag besitzen.

Ein Versuch in dieser Richtung wurde 1917 von Planck[7] vorgenommen. Sein Ziel war dabei in erster Reihe, zu untersuchen, ob seine zweite Strahlungstheorie über die Beobachtungen Rechenschaft geben könne.

Nach Planck sollen die — als zweiatomig angenommenen — Moleküle starr sein und ein konstantes elektrisches Moment be-

[1] M. Planck, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**. p. 172. 1916.
[2] H. A. Lorentz, Proc. Amsterd. p. 591, 1906.
[3] H. A. Lorentz, The Theory of Electrons, p. 142. 2:nd Ed. 1916.
[4] L. Bloch, Le Radium, **6**. p. 172. 1909.
[5] E. v. Bahr, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**. p. 731 u. 1150. 1913.
[6] G. Hettner, Ann. d. Phys. **55**. p. 476. 1918.
[7] M. Planck, Ann. d. Phys. **52**, p. 491 u. **53**. p. 241. 1917.

sitzen. Sie sollen sich ferner um eine auf der Molekülachse senkrechten Achse drehen, und die Drehgeschwindigkeiten verteilen sich in der aus der Planckschen Theorie des Phasenraumes oder aus der zweiten Strahlungstheorie folgenden Weise. Im elektrischen Feld der Welle werden einige der rotierenden Moleküle beschleunigt unter Absorption von Energie aus der Welle, andere — und zwar nahezu die Hälfte — werden retardiert und verstärken dabei die Welle. Dieser Energieaustausch wird ganz nach den klassischen Gesetzen[1] errechnet.

Die Theorie von Planck beschränkt sich sonach auf das Rotationsspektrum, also auf die Absorption im entferntesten Ultrarot. Gegenüber *der Absorption im kurzwelligen Ultrarot*, wo die Frequenz des Lichtes diejenige der rotierenden Moleküle bei weitem übertrifft, ist seine Theorie in ihrer bisherigen Gestalt machtlos und ebenso gegenüber der, namentlich von v. Bahr[2] eingehend untersuchten, *Druckabhängigkeit* der Absorption.

Neuerdings sind auch Ansätze zu einer rein quantentheoretischen Theorie der Bandenspektren gemacht worden, so von Schwarzschild[3], Heurlinger[4] und Lenz[5]. Diese Theorien haben ihre wichtigsten Ergebnisse in der Theorie der Deslandresschen Banden gehabt; es dürfte aber nicht ausgeschlossen sein, dass sie einmal auch auf die ultraroten Absorptionsbereiche mit ebenso grossem Erfolg Anwendung finden können. Gegenwärtig geben sie indessen bloss über die Verteilung der einzelnen Streifen in den Banden Auskunft, vorläufig ohne über die Lage der Banden

---

[1] Man könnte vielleicht Zweifel an der logischen Berechtigung einer derartigen Verquickung zwischen Quantentheorie und klassischer Elektromagnetik hegen. Während das Verteilungsgesetz aus der zweiten Planckschen Theorie, die durch stetige Absorption und quantenhafte Emission ausgezeichnet ist, errechnet wird, wird ja hier angenommen, dass etwa die Hälfte der Moleküle — zu gleicher Zeit als ihre Drehgeschwindigkeit herabgesetzt wird — die einfallende Welle nach den klassischen Gesetzen verstärken sollen, m. a. W. *kontinuierlich* strahlen. Es ist aber klar, dass jene logische Schwierigkeit schwindet, wenn man das Verteilungsgesetz schlechthin als eine Hypothese betrachtet, deren endgültige Beziehung zu den Quantengesetzen der Natur vorläufig dahingestellt werden kann.

[2] E. v. Bahr, Diss. Uppsala 1908; Ann. d. Phys. **29**. p. 780. 1909; **33**. p. 585. 1910; Verh. d. D. Phys. Ges. **15**. p. 673. 1913.

[3] K. Schwarzschild, Berl. Ber. p. 548. 1916.

[4] T. Heurlinger, Diss. Lund 1918; Physik. Zeitschr. **20**. p. 188. 1919.

[5] W. Lenz, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**. p. 632. 1919.

im Spektrum, über die absolute Grösse der Absorption und über deren Druckabhängigkeit etwas aussprechen zu können.

Für die vorliegende Abhandlung, welche in möglichst engem Anschluss an die klassische Theorie angelegt ist, kommt es in erster Linie darauf an, wie weit man ohne Beschädigung der klassischen Gesetze der Absorption und Emission auskommen kann. Bezüglich der Anwendung dieser Gesetze stellen wir uns also auf denselben Standpunkt wie Planck; über das Verteilungsgesetz der Rotationsfrequenzen machen wir hingegen andere Annahmen als Planck, und auch die Rechnungsmethode ist zum Teil eine andersartige.

Die Richtung der Molekülachse sei durch den Einheitsvektor $\mathfrak{r}$ angegeben, dessen Drehgeschwindigkeit $\mathfrak{w}$ sei:

$$|\mathfrak{r}| = 1; \quad |\mathfrak{w}| = w.$$

Die Vektoren $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{w}$ stehen zu jeder Zeit senkrecht auf einander. Wenn die Bewegung kräftefrei ist, bleibt $\mathfrak{w}$ im Raume fest, und $\mathfrak{r}$ beschreibt einen Kreis in der auf $\mathfrak{w}$ senkrechten Ebene. Wenn aber das Molekül dem Einfluss einer elektromagnetischen Welle ausgesetzt ist, variiert $\mathfrak{w}$, jedoch im allgemeinen so langsam, dass das Molekül sehr viele Umdrehungen vollführt hat, ehe der Zusatzvektor $\Delta\mathfrak{w}$ die Grössenordnung $\mathfrak{w}$ erreicht.

Wenn der Drehvektor zu der Zeit $t = 0$ $\mathfrak{w}(0)$ ist, so wird er zu der Zeit t

$$\mathfrak{w} = \mathfrak{w}(0) + \int_0^t \dot{\mathfrak{w}} dt \tag{59}$$

sein, und die Lage des Vektors $\mathfrak{r}$ ist zu derselben Zeit

$$\mathfrak{r} = \mathfrak{r}(0) + \int_0^t \mathfrak{w} \wedge \mathfrak{r} dt, \tag{60}$$

wo $\mathfrak{r}(0)$ die Anfangslage von $\mathfrak{r}$ ist. Greift das Kräftepaar $\mathfrak{N}$ an dem Molekül an, so kann $\dot{\mathfrak{w}}$ unmittelbar angegeben werden. Es ist nämlich, wenn das Trägheitsmoment J konstant ist,

$$J\dot{\mathfrak{w}} = \mathfrak{N},$$

und wenn J eine Funktion der Zeit ist

$$J\dot{\mathfrak{w}} = \mathfrak{N} - \dot{J}\mathfrak{w}. \tag{61}$$

Es sind dies die Bewegungsgleichungen des Moleküls. Wäre $\mathfrak{N}$ eine bekannte Funktion der Zeit, so könnten $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{w}$ durch Quadraturen ermittelt werden, und die Bewegung des Moleküls wäre in allen Einzelheiten bekannt. Jedoch, wenn e_i eine der n Ladungen des Moleküls ist, und $\mathfrak{r}_i$ den Vektor vom Schwerepunkt nach jener Ladung bedeutet, so ist

$$\mathfrak{N} = \sum_1^n e_i \mathfrak{x}_i \wedge \mathfrak{E}' ,$$

oder, wenn wir in Übereinstimmung mit den Erfahrungen über das c_p/c_v der zweiatomigen Gase keine Komponente von $\mathfrak{N}$ in der Richtung $\mathfrak{r}$ annehmen:

$$\mathfrak{N} = \mathfrak{p} \wedge \mathfrak{E}' = p \,.\, \mathfrak{r} \wedge \mathfrak{E}' . \tag{62}$$

$\mathfrak{N}$ ist also erst mit $\mathfrak{r}$ bekannt, welcher Vektor seinerseits von allen früheren $\mathfrak{w}$ abhängig ist. Die Auflösung der Gleichungen (59) bis (62) kann folglich nur durch ein geeignetes Approximationsverfahren erreicht werden. (Vgl. die angeführten Arbeiten von Planck.)

Es sei $\mathfrak{r}^{(0)}$ ein mit t veränderlicher Vektor, welcher in der ersten Annäherung die Bewegung der Molekülachse darstellen kann, und $\mathfrak{s}$ die Differenz $\mathfrak{r} - \mathfrak{r}^{(0)}$. Wenn alsdann $\mathfrak{r}^{(0)}$ bereits eine so gute Approximation ist, dass

$$\mathfrak{s} , \frac{\dot{\mathfrak{s}}}{w} \text{ und } \frac{\ddot{\mathfrak{s}}}{w^2} \tag{63}$$

kleine Zahlen sind während des Zeitintervalles zwischen zwei auf einander folgenden Zusammenstössen des betrachteten Moleküls, einer Zeitdauer von der Grössenordnung 10^{-9} sec., können Differentialgleichungen leicht gefunden werden, vermöge deren $\mathfrak{s}$ als Funktion von t während desselben Zeitintervalles berechnet werden kann (IX: § 1).

Als erste Annäherung nehmen wir nun die kräftefreie Bewegung. Wir nehmen dabei des Weiteren an, dass der Abstand zwischen den Atomen gemäss der Formel

$$a_0 + a_1 \sin(ut + \alpha) = a_0 (1 + \varepsilon \sin(ut + \alpha)) \tag{64}$$

pulsiert, und dass zugleich der Betrag des elektrischen Momentes gemäss der Formel

(65) $$p_0 + p_1 \sin(ut + \alpha)$$

veränderlich ist; kurz, wir nehmen Schwingungen innerhalb des Moleküls an.

Eine solche Annahme bringt freilich aus mehreren Gründen Schwierigkeiten, ganz besonders betreffs der Stabilität. Es gibt aber einige Erfahrungen, welche dieselbe wahrscheinlich machen. So hat bekanntlich Bjerrum[1] die Doppelbandstruktur der Banden im kurzwelligen Ultrarot auf intramolekulare Schwingungen zurückführen wollen, und die Beeinflussung der Absorption durch Temperaturänderungen spricht nach v. Bahr[2] gleichfalls zugunsten jener Anschauung. Wir diskutieren die möglichen Schwingungen ausführlicher in IX: § 2.

Akzeptieren wir also die Ansätze (64) und (65) als empirisch nahegelegte Hypothesen, so wäre $\mathfrak{N}$ bekannt und die Differentialgleichungen können unschwer solviert werden.

Die in dieser Art bestimmte Bewegung ist indessen — wir heben das besonders hervor — nur eine Approximation. Bei der Ableitung der Differentialgleichungen für $\mathfrak{H}$ (IX: § 1) werden wir uns nämlich genötigt sehen, von den Gliedern zweiter Ordnung in Bezug auf die Grössen (63) Abstand zu nehmen. Dadurch wird die Aufgabe erheblich vereinfacht, und wenn man für gewöhnliche Lichtquellen, einschliesslich der Sonne, das Lichtfeld $\mathfrak{E}'$ berechnet, so würde sich auch die Zulässigkeit des Verfahrens bestätigen. Gemäss der in der vorliegenden Untersuchung vertretenen Anschauung ist $\mathfrak{E}'$ aber ein Mittelwert aus zum Teil sehr kräftigen Einflüssen und die Mittelung ist daher nur im Falle exakt linearer Verknüpfungsgleichung zwischen dem Molekülmoment und der erregenden Kraft erlaubt. Dieser Fall trifft hier nicht ein und man wäre daher noch im Ungewissen über die Bedeutung der Vernachlässigungen. Wie sich das verhält, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten werden. Als erster Schritt dürfte die Approximation statthaft sein; die Resultate müssen vorläufig über die Berechtigung des Versuches entscheiden.

Anfang und Ende der freien Laufzeit liegt *an einem Stoss*. Die Berechnung der Bewegung während jener Zeit muss also durch Festsetzungen über die Stösse ergänzt werden. Leider

[1] N. Bjerrum, Nernst-Festschrift. p. 90. 1912.

[2] E. v. Bahr, Verh. d. D. phys. Ges. **15**. p. 726. 1913.

wissen wir noch zu wenig von den Stössen; die Festsetzungen werden daher ebenso viele Hypothesen.

Gemäss der klassischen Gastheorie sollten alle Rotationsfrequenzen möglich sein und einem statistischen Gesetz unterliegen, in welches nur das Trägheitsmoment Eingang fände, aber keine Grössen, die mit dem inneren Aufbau des Moleküls in Beziehung stehen. Die Entwicklung der Physik während der letzten Jahre spricht indessen bekanntlich zu gunsten der Ansicht, dass ein Molekül mehrerer Zustände fähig ist, die sich durch die Anordnung und die Bahnen des Elektronenverbands und, möglicherweise, auch die der Atome unterscheiden. Es dürfte demnach eine Reihe durch grosse Stabilität ausgezeichneter Zustände geben, und es wäre daher nicht mehr wahrscheinlich, dass alle Frequenzen als an und für sich gleichberechtigt anzusehen sind.

Die Wissenschaft ist wohl noch nicht klar darüber, ob jene stabilen Zustände die einzig möglichen sind, oder ob sie nur Zustände grösster Wahrscheinlichkeit sind, ausser welchen noch andere weniger stabile und weniger wahrscheinliche Zustände vorhanden sein könnten. Wir nehmen den letzteren Standpunkt ein, stellen uns jedoch vor, dass wenn zwei Moleküle zusammenstossen und der Molekülbau somit einen ausserordentlich kräftigen äusseren Eingriff erleidet, die Moleküle sich in den stabilsten mit ihrer Energie verträglichen Zustand einstellen, oder, falls es mehrere ebenso stabile Zustände gibt, in einen der stabilen Zustände. Es ist das, könnte man sagen, der quantentheoretische Einschlag unserer Theorie.

Nun ordnen sich bekanntlich die Streifen der ultraroten Banden in Frequenzreihen vom Typus

$$\nu_0 + n \,.\, \Delta\nu \,,$$

wo n eine ganze Zahl und $\Delta\nu$ die Frequenzdifferenz zweier auf einander folgender Streifen bedeutet. Es ist daher natürlich, die Hypothese zu machen, dass die Winkelgeschwindigkeiten

$$w = n \,.\, \gamma \,,$$

wobei γ eine Konstante und n eine ganze Zahl ist, den stabilen Zuständen entsprechen, und dass unmittelbar nach einem Stoss die Moleküle sich mit einer jener Winkelgeschwindigkeiten drehen.

Um den Vergleich mit den quantentheoretisch arbeitenden Verfassern zu erleichtern, setzen wir

$$\gamma = \frac{(n_1 + n_2)\, h}{2\pi J},$$

wo h das Wirkungsquantum und n_1 und n_2 ganze Zahlen sind; anders ausgedrückt: es soll das Impulsmoment ein ganzes Vielfache von $\frac{h}{2\pi}$ sein. Wollte man die Quantenhypothese vermeiden, so wäre h nur eine vorläufig unbestimmte Rechnungsgrösse.

Es scheint freilich nicht von vornherein notwendig oder auch nur wahrscheinlich, dass ein Stoss jedesmal zum stabilsten mit der kinetischen *Gesamtenergie* verträglichen Zustand führe; das würde ganz besondere Bedingungen für den Übergang der Energie von den rotatorischen zu den translatorischen Freiheitsgraden vorschreiben. Das entgegengesetzte Extrem wäre der Fall, dass der Übergang nur ausserordentlich langsam eintritt; dann würde nicht der stabilste mit der gegebenen kinetischen Gesamtenergie verträgliche Zustand erreicht werden, sondern nur der stabilste mit der vorhergegebenen Summe *der Rotationsenergien* verträgliche Zustand. Ich hoffe, in Bälde die hierhergehörigen Probleme in Angriff nehmen zu können. In dieser Abhandlung wird nur die erste Möglichkeit beachtet.

Auch betreffs derjenigen Stösse, welche der Laufbahn des Moleküls *ein Ende* setzen, herrscht in vieler Hinsicht Dunkel. Wir wissen z. B. nicht, ob alle Stösse wirklich die Drehgeschwindigkeit beeinflussen. Vielleicht müssen sich die Moleküle, damit ein Austausch von Energie zwischen den rotatorischen Freiheitsgraden der betreffenden Moleküle herbeigeführt werde, innerhalb eines gewissen Abstandes einander nähern, oder richtiger: es gäbe vielleicht um ein jedes Molekül eine besondere, von der vorher definierten »Wirkungsfläche» verschiedene Fläche, bis innerhalb deren die Moleküle sich nähern müssen, um die intramolekularen Bewegungen und die Rotation, eines des anderen, beeinflussen zu können. Wenn die von dem Molekül herkommenden Kräfte von seiner Rotationsfrequenz unabhängig wären, würde solchenfalls mit sinkender Temperatur, wenn die lebendige Kraft der anstossenden Moleküle immer kleiner wird, jene Fläche immer seltener von einem Fremdmolekül durchsetzt werden; immer beträchtlicher

würde die zum Energieausgleich nötige Zeit werden; immer vollständiger würden die rotatorischen Freiheitsgrade mit sinkender Temperatur ausgeschaltet werden. Ob derartige Betrachtungen dereinst in der Theorie der spezifischen Wärme der Gase von Bedeutung werden können, muss gegenwärtig unentschieden gelassen werden. Im folgenden setzen wir stets voraus, dass alle Stösse effektiv sind.

In Übereinstimmung mit der statistischen Mechanik nehmen wir ferner an, dass die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes $(n_1 n_2)$ mit der Energie $U_{n_1 n_2}$ die kanonische Form besitzt

$$W_{n_1 n_2} = \frac{p_{n_1 n_2} e^{-\frac{U_{n_1 n_2}}{kT}}}{\sum_{n_1 n_2} p_{n_1 n_2} e^{-\frac{U_{n_1 n_2}}{kT}}}, \tag{66}$$

wo $p_{n_1 n_2}$ das Gewicht des Zustandes, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur bedeutet. Die Gewichte $p_{n_1 n_2}$, über die wir unzureichende Kenntnisse besitzen, setzen wir der Einfachheit halber alle gleich Eins; nur soll $p_{0,0}$ gleich Null sein[1]. Dieser Punkt ist übrigens für das folgende von sehr untergeordneter Bedeutung.

Nachdem somit gemäss dem Obigen der Zustand des bestrahlten Gases ganz und gar festgelegt worden ist, gilt die nächste und letzte Aufgabe der Berechnung der absorbierten Energiequantitäten.

Der (positive oder negative) Energiegewinn eines Moleküls während des Zeitintervalles zwischen 0 und τ ist

$$\Delta A = \int_0^\tau \mathfrak{w} \times \mathfrak{N} dt, \tag{67}$$

worin wir durch das vor A befindliche Δ auszeichnen, dass die Absorption sich auf ein einziges Molekül bezieht. Man hat sodann bloss Integrationen über alle Anfangslagen der Molekülachse und alle Orientationen der Drehungsachse zu bewerkstelligen und über alle stabilen Zustände zu summieren. Die Rechnungen werden in IX: § 4 u. 5 ausgeführt.

Als Endergebnis folgt für den Absorptionskoeffizienten (IX: (48)):

[1] Vgl. F. Reiche, Ann. d. Phys. **58**. p. 669. 1919.

$$(68)\quad \alpha = C \cdot \frac{\sin \text{hyp}\, \vartheta}{\cos \text{hyp}\, \vartheta - \cos 2\pi l} \left\{ 4p_0^2 \omega e^{-\varphi\omega^2} + p_1^2 \cdot |\omega - u| \cdot e^{-\varphi(\omega-u)^2} \right\},$$

wo C, φ und ϑ Konstanten sind, deren Werte — zum Teil in etwas gröberer Approximation als in IX — sind

$$C = \frac{\pi}{3} \frac{N}{ckT}; \qquad \varphi = \frac{J_0}{2kT}; \qquad \vartheta = \frac{4\pi^2 J}{h} \frac{\bar{u}}{\lambda};$$

wo $\bar{u}$ die mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle und λ die mittlere freie Weglänge ist. Endlich ist l durch die Gleichung definiert

$$(69)\qquad \omega = \frac{h\,(n_0 + l)}{2\pi J \beta_0} \text{ bzw. } |\omega - u| = \frac{h(n_0 + l)}{2\pi J \beta_0};$$

Hier ist β_0 eine Konstante, die bei verschwindender Amplitude der Atomschwingungen gleich Eins ist und die stets von diesem Grenzwerte nur wenig abweicht; und n_0 ist eine ganze Zahl, die derart zu wählen ist, dass l zwischen 0 und 1 fällt, und die folglich eine diskontinuierliche Funktion von ω ist, während l zwischen zwei auf einander folgenden Diskontinuitäten von Null bis Eins läuft.

Wenn ϑ klein ist (niedrige Drücke), ist cos hyp ϑ nahezu gleich 1. Für l nahezu gleich 0 oder 1 wird deshalb cos hyp ϑ — — cos $2\pi l$ sehr klein, und α erhält gemäss (68) einen sehr grossen Wert. Für mittlere l-Werte ist hingegen α zu gleicher Zeit wie ϑ klein, d. h. das Absorptionsspektrum ist für niedrige Drücke kanelliert: gegenüber einem wenig absorbierenden Hintergrund tritt eine Reihe scharfer äquidistanter Absorptionstreifen stark hervor. Über die Lage der Reihen geben die eingeklammerten Glieder Auskunft, und zwar veranlasst das erste Glied einen Absorptionsbereich im entferntesten Ultrarot (das Rotationsspektrum) und das zweite Glied zwei um die Frequenz u symmetrisch gelegene Absorptionsbereiche (= eine Bjerrumsche Doppelbande).

Wenn der Druck erhöht wird, verbreitern sich die Absorptionsstreifen immer mehr unter gleichzeitiger Verringerung der Absorption in den zentralen Teilen der Streifen. Wird der Druck sehr gross, so kommt eine kontinuierliche Absorption:

$$(70)\qquad \alpha = C \left\{ 4p_0^2 \omega e^{-\varphi\omega^2} + p_1^2 \cdot |\omega - u| \cdot e^{-\varphi(\omega-u)^2} \right\},$$

deren Intensitätsverteilung die gleiche ist wie sie aus dem Maxwellschen Verteilungsgesetz für zwei Freiheitsgrade abzuleiten wäre.

Endlich ergibt der Faktor β_0 in (69) infolge der von Molekül zu Molekül schwankenden Schwingungsamplitude eine Verbreiterung der Streifen, die für kleine Drücke von Belang ist. Infolge dieses Faktors behalten die Streifen eine endliche Breite, wenn der Druck nach Null abnimmt.

Aus ihren Untersuchungen über die Abweichungen der ultraroten Absorption vom klassischen Exponentialgesetz $J = J_0 e^{-\alpha l}$ hat Frl. v. Bahr[1] schon 1913 erschlossen, »dass die ultraroten Absorptionsbanden der Gase bei niedrigen Drucken diskontinuierlich sind, dass aber die Variationen des Absorptionskoeffizienten innerhalb der Banden mit wachsendem Gesamtdruck abnehmen, so dass schliesslich, wenn die maximale Absorption erreicht ist, die Banden als fast kontinuierlich angesehen werden können».

Unsere Ergebnisse geben gleichfalls unmittelbar Rechenschaft von dem experimentellen Resultat derselben Verfasserin[2], dass die Druckabhängigkeit der Absorption im Rotationsspektrum die gleiche ist wie in einer Bjerrumschen Bande.

Quantitative Übereinstimmung mit den Experimenten ist indessen im Einzelnen nicht zu erwarten. Im allgemeinen müssen die gemäss (68) errechneten Absorptionswerte zu klein ausfallen wegen unsrer zu speziellen Annahme über die Stösse. Nur bei sehr hohen Drucken bedeutet diese Annahme verhältnismässig wenig. Um die Grössenordnung der erforderlichen Momente zu erhellen, berechnen wir nach (70) einen speziellen Fall. Wir setzen $N = 2.702 \cdot 10^{19}$; $k = 1.370 \cdot 10^{-16}$; $T = 290$ und ferner ziemlich willkürlich $J_0 = 2.5 \cdot 10^{-40}$, was dem Trägheitsmoment des Chlorwasserstoffs nahe kommt. Wir nehmen ferner an — wiederum ganz willkürlich — dass eine 30 cm. lange Schicht eines derartigen Gases eine maximale Absorption 75 v. H ausübt. Es ergibt sich, dass eine Absorption jener Intensität durch ein schwingendes Moment p_1 von der Grösse $4.6 \cdot 10^{-19}$ bewirkt werden kann. Würde das Moment durch eine schwingende Elementarladung $4.774 \cdot 10^{-10}$ el. st. Einheiten erzeugt werden, so müsste die Schwingungsamplitude etwa $1 \cdot 10^{-9}$ cm. betragen, eine durchaus

[1] E. v. Bahr, Verh. d. D. phys. Ges. **15**. p. 710. 1913.
[2] E. v. Bahr, Verh. d. D. phys. Ges. **15**. p. 673. 1913.

wahrscheinliche Grösse. Es versteht sich von selbst, dass diese grobe Überschlagsrechnung bloss auf die Grössenordnung der mitspielenden Momente Bezug hat.

§ 7. Über die Dispersion des Lichtes.

Nach (1) ist die Schwingungsgleichung eines Resonators

$$H_j(\omega)\mathfrak{p}_j = \mathfrak{E}' . \tag{71}$$

Für eine Substanz, deren Moleküle nur je einen einzigen Resonator tragen und zwar einen Resonator der Gattung j, besteht dann — wenigstens in erster Annäherung — das Lorentz-Lorenzsche Gesetz:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3}\frac{N}{H_j(\omega)}, \tag{72}$$

Sind in der Molekel mehrere Resonatoren vorhanden, so tritt an die Stelle der Gleichung (71) eine andere Verknüpfungsgleichung

$$H(\omega)\mathfrak{p}_M = \mathfrak{E}' , \tag{73}$$

worin $\mathfrak{p}_M$ das Moment — oder in strengerer Ausdrucksweise ein Mittelwert des Moments der Molekel über alle Orientationen — ist, und $H(\omega)$ mit den $H_j(\omega)$ in komplizierter Art verknüpft ist. Alsdann folgt

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3}\frac{N}{H(\omega)} . \tag{74}$$

Die Dispersion des Lichtes wäre demnach gänzlich durch die Funktion $H(\omega)$ bestimmt. Nur bei dichter Lagerung der Moleküle kommt auch die Wirkungsfläche zur Geltung, wie wir es in § 5 betont haben.

In Gasen, wo die Molekülabmessungen neben den intermolekularen Entfernungen im allgemeinen nicht in Betracht kommen, kann der Einfluss der Wirkungsfläche vernachlässigt werden und das Problem der Dispersion kann also in diesem Falle ganz und gar auf die Funktion $H(\omega)$ zurückgeführt werden. In den älteren

Untersuchungen über die Dispersionstheorie[1] wird nun zumeist schlechthin

$$\frac{1}{H(\omega)} = \sum^{(j)} \frac{1}{H_j(\omega)} \tag{75}$$

gesetzt, wie wenn die Resonatoren von einander unabhängig schwängen. Von einer derartigen Standpunkt aus sind die meisten experimentellen Untersuchungen theoretisch verwertet worden.

Von den in dieser Arbeit angelegten Gesichtspunkten aus wäre die Gleichung (75) falsch, und wir wollen daher an einem einfachen Beispiel den Unterschied erläutern. In den in § 5 angeführten modernen Theorien der natürlichen Drehung finden sich allgemeinere, aber leider unübersehbar verwickelte Dispersionsformeln.

Es sei ein Gas gegeben, dessen Moleküle je zwei Resonatoren in der Entfernung r_{12} tragen. Die Schwingungsgleichungen der beiden Resonatoren sind alsdann

$$H_1(\omega)\mathfrak{p}_1 = (\mathfrak{E}' + \mathrm{rot}_1\,\mathrm{rot}_1 \frac{\mathfrak{p}_2\left(t - \frac{r_{12}}{c}\right)}{r_{12}};$$

$$H_2(\omega)\mathfrak{p}_2 = \mathfrak{E}' + \mathrm{rot}_2\,\mathrm{rot}_2 \frac{\mathfrak{p}_1\left(t - \frac{r_{12}}{c}\right)}{r_{12}}.$$

Aus diesen Gleichungen kann die Verknüpfungsgleichung zwischen dem durchschnittlichen Moment des Moleküls

$$\mathfrak{p}_M = \frac{1}{2}\int_0^\pi (\mathfrak{p}_1 + \mathfrak{p}_2)\sin\vartheta d\vartheta \tag{76}$$

und $\mathfrak{E}'$ aufgefunden werden; in (76) ist ϑ der Winkel zwischen $\mathfrak{r}_{12}$ und $\mathfrak{E}'$. Wir finden (X: § 1), wenn wir $H_1 = H_2 = H'$ setzen:

$$\frac{1}{H(\omega)} = \frac{1-\xi}{1-\xi-2\xi^2}\cdot\frac{2}{H'(\omega)}; \quad \xi = \frac{1}{r_{12}^3 H'(\omega)}. \tag{77}$$

[1] Vgl. z. B. P. Drude: Winkelmanns Handbuch der Physik. **6**. p. 1323, Leipzig 1906; H. A. Lorentz: Theory of Electrons p. 149, 311, Leipzig 1916; D. A. Goldhammer: Dispersion und Absorption p. 30, Leipzig 1913.

Ist r_{12} sehr gross, also $\xi = 0$, so kommt in Übereinstimmung mit der älteren Dispersionstheorie

$$\frac{1}{H} = \frac{2}{H'}. \tag{78}$$

Ist hingegen r_{12} von der Grössenordnung der intramolekularen Entfernungen, so wird der Verlauf der Dispersionskurve ein verwickelter. Setzen wir, an die klassiche Elektronentheorie anknüpfend:

$$H'(\omega) = \frac{\mu}{e^2}(-\omega^2 + \omega_0^2), \tag{79}$$

wobei μ die Masse, e die Ladung und ω_0 die Eigenfrequenz eines quasielastisch gebundenen Elektrons ist, so wird die für den Brechungsindex massgebende Grösse (77) für $\omega = 0$ im allgemeinen bei einem positiven Wert beginnen und steigt dann mit der Frequenz beschleunigt an, bis sie für $\xi = \frac{1}{2}$ vom positiven zum negativen Unendlichen überspringt, wächst sodann wiederum, ohne bei der Frequenz ω_0, wo ξ von $+\infty$ zu $-\infty$ springt, irgend eine Diskontinuität aufzuweisen, bis sie für $\xi = -1$ nochmals von $+\infty$ zu $-\infty$ springt, um sich schliesslich mit unendlich wachsendem ω den nach (78) zu berechnenden Werten asymptotisch zu nähern. Das Gas besitzt sonach nicht einen, sondern zwei Resonanzbereiche.

Wenn man (79) durch Beigabe eines Dämpfungsgliedes erweitert:

$$H'(\omega) = \frac{\mu}{e^2}(-\omega^2 + ig\omega + \omega_0^2), \tag{80}$$

so ergibt (77) demgemäss zwei Absorptionsstreifen, deren gegenseitige Lage auf r_{12} beruht; und an beiden Absorptionsstreifen ist anomale Dispersion vorhanden. Die Breite der Streifen ist jedoch grösser und ihre Gestalt flacher als bei dem Absorptionsstreifen eines Gases, dessen Moleküle nur je einen einzigen Resonator der betreffenden Gattung tragen. Aus der Form der Absorptionsstreifen dürfen daher nur mit grösster Vorsicht Schlüsse auf die emittierenden Resonatoren gezogen werden. Eine Methode zur Ermittlung der molekularen Dekremente wie die von Mandelstam[1]

[1] L. Mandelstam, Phys. Zeitschr. **11**. p. 752. 1910; G. v. Ubisch, Ann. d. Phys. **35**. p. 790. 1911; R. Ladenburg u. H. Senftleben, Die Naturwiss. **1**. p. 914. 1913.

angegebene muss daher durch eine Diskussion der elektromagnetischen Wechselwirkungen innerhalb des Moleküls ergänzt werden.

In derselben Weise bedürfen auch die zahlreichen, mit Hilfe der unzutreffenden Formel (78) verwerteten Dispersionsmessungen dringend einer erneuerten Diskussion. Einen Schritt in dieser Richtung ist bereits von Silberstein[1] genommen.

Als ein Beispiel von den aus (78) gezogenen falschen Schlüssen könnte die Berechnung von $\frac{e}{\mu}$ aus Dispersionsbeobachtungen dienen, die bekanntlich auffallend kleine Werte liefert.

Das Durcharbeiten der Dispersionsmessungen unter strenger Berücksichtigung der elektromagnetischen Wechselwirkungen verspricht indessen auch gewisse Aufschlüsse über die Bauart der Moleküle. Denn, weil die Gleichung (77) die Entfernung r_{12} der betreffenden Resonatoren enthält, könnte man vielleicht, wenigstens in einfachen Fällen aus der Dispersion und Absorption Auskunft über *einige intramolekulare Abstände* erlangen. In X: § 2 wird einen Versuch gemacht, in dieser Weise den Abstand zwischen den Resonatoren des Wasserstoffsmoleküls zu berechnen, wobei wir annehmen, dass die Voraussetzungen, welche zu (77) führten, im Falle des Wasserstoffes zutreffend sind. Aus den Messungen von Koch[2] über die Dispersion des Wasserstoffes im ultravioletten Spektrum folgt nach der Methode der kleinsten Quadrate den Wert $r_{12} = 1.021 \cdot 10^{-8}$, was wenigstens betreffs der Grössenordnung richtig sein dürfte. Infolge mangelnder Exaktheit einiger Konstanten (N, e, μ) beansprucht der gefundene Wert keine allzu grosse Genauigkeit.

[1] L. Silberstein, Phil. Mag. **33**. p. 92, 215 u. 521, 1917; **37**. p. 396. 1919.

[2] J. Koch, Ark. Mat. Astr. o. Fys. **8**. No. 20. 1912.

IV. Die Elektrodynamik der optischen Wellen.

§ 1. Über die Mittelwerte in der Theorie der Lichtausbreitung und über die erregende Kraft.

Grundgleichungen nach III: § 1:

1. *Verknüpfungsgleichung zwischen dem Moment und der erregenden Kraft:*

$$H_j(\omega)\mathfrak{p}_j = \mathfrak{E}'_j; \tag{1}$$

2. *Ansatz für das Feld um ein Moment:*

$$\text{rot rot}\frac{\mathfrak{p}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}. \tag{2}$$

Die Lage und Orientation eines Moleküls i sei durch eine Gruppe g_i von Indizes festgelegt. Wir können etwa die Lage des Moleküls durch die Koordinaten ξ_i, η_i, ζ_i; und die Orientation durch die drei Winkel φ_i, ψ_i, ϑ_i kenntlich machen:

$$g_i = (\xi_i, \eta_i, \zeta_i; \varphi_i, \psi_i, \vartheta_i).$$

Der *molekulare* Zustand des Mediums ist dann erst durch die Angabe aller Indizesgruppen $g_1 \ldots g_n$ bestimmt.

Mit dem Vektor $\mathfrak{E}_0$ zusammen, bestimmen jene Indizes in molekularer Exaktheit die erregende Kraft an einem jeden Resonator. Das erregende Feld am Resonator j des Moleküls i sei $\mathfrak{E}'_{ij}(\mathfrak{E}_0; g_1 \ldots g_n)$. Der Resonator schwinge in diesem Felde mit dem Momente $\mathfrak{p}_{ij}(\mathfrak{E}_0; g_1 \ldots g_n)$. Dadurch wird an einem Orte M, den wir um vielen Wellenlängen entfernt annehmen, ein har-

monisches Feld erzeugt, dessen Amplitude $\mathfrak{e}_{ij}(\mathfrak{E}_0;\ g_1 \ldots g_n)$ sei und dessen Phase zu einer beliebigen Zeit t_0 mit $\delta_{ij}(\mathfrak{E}_0;\ g_1 \ldots g_n)$ bezeichnet werde.

Es seien jetzt die Differenzen $\Delta\xi$, $\Delta\eta$, $\Delta\zeta$ gegeben, welche so bemessen sein sollen, dass der Raum

$$\text{(3 a)} \qquad \begin{gathered} \xi - \Delta\xi < \xi_i < \xi + \Delta\xi; \quad \eta - \Delta\eta < \eta_i < \eta + \Delta\eta; \\ \zeta - \Delta\zeta < \zeta_i < \zeta + \Delta\zeta; \end{gathered}$$

gegen den Wellenlängenkubus klein ist, und wir nehmen einstweilen an, dass die Moleküle so dicht gelagert sind, dass man in einem Zustandsgebiete, welches neben (3 a) noch den Bedingungen

$$\text{(3 b)} \qquad \begin{gathered} \varphi - \Delta\varphi < \varphi_i < \varphi + \Delta\varphi; \quad \psi - \Delta\psi < \psi_i < \psi + \Delta\psi; \\ \vartheta - \Delta\vartheta < \vartheta_i < \vartheta + \Delta\vartheta; \end{gathered}$$

genügt, viele Moleküle vorfindet. Am Orte M beträgt die gesammelte Einwirkung aller Resonatoren des Bereiches (3):

$$\text{(4)} \qquad e^{i\omega t} \sum_i \sum_j \mathfrak{e}_{ij}(\mathfrak{E}_0;\ g_1 \ldots g_n) e^{-i(\omega t_0 - \delta(\mathfrak{E}_0;\ g_1 \ldots g_n))},$$

wo die Summation i über alle Moleküle in (3) läuft, die Summation j über alle Resonatoren im Molekül. Der Ausdruck (4) besitzt ebenfalls molekulare Genauigkeit.

Die molekulare Inhomogenität der erregenden Felder beruht nun vor allen Dingen auf den Wechselwirkungen sehr nahe an einander gelegener Moleküle. Die äussere Welle $\mathfrak{E}_0$ und die Zustrahlungen von Molekülen, deren Entfernung vom Bereiche (3 a) gegen dessen Dimensionen gross ist, können wir in diesem Zusammenhang als konstant im Gebiete (3 a) ansehen. Es ist des Weiteren klar, dass man das Feld jener entfernteren Moleküle nur wenig abändert, wenn man die individuellen Molekülllagen und Orientationen unberücksichtigt lässt und sich die Momente der Moleküle in jedem (gegen den Wellenlängenkubus kleinen) Volumenelemente über das ganze Volumenelement gleichmässig ausgebreitet denkt. Eine solche Mittelung bezeichnen wir durch einen Strich über die entsprechenden g.

En muss daher möglich sein, die im Bezirke (3 a) obwaltenden unregelmässigen Schwingungsverhältnisse hinlänglich genau bereits durch eine kleinere Indizeszahl zu beherrschen. Wir können etwa um ein jedes Molekül i_k in (3 a) durch Bedingungen vom selben Typus wie (3 a) eine Umgebung absondern, zu welcher etwa die Moleküle $i_k - a_k, \ldots i_k + a_k$ gehören, und sodann den Schwingungszustand durch die Menge der Indizes definieren, welche mindestens einmal in dem Schema

$$\begin{aligned} &i_1 - a_1, \ldots, i_1, \ldots, i_1 + a_1 \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &i_k - a_k, \ldots, i_k, \ldots, i_k + a_k \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}$$

vorkommen. Es ist jedoch zweckmässiger, die Indizes der Moleküle $i_k - a_k, \ldots i_k + a_k$ statt auf das vorige feste Koordinatensystem auf ein in den Molekülbau des Moleküls i_k in bestimmter und von k unabhängiger Weise hineingepasstes Achsensystem zu beziehen. Dabei wird freilich das Bezugssystem je nach der Orientation des Bezugsmoleküls im Raume anders gelegen sein; dafür werden wir aber dann unter den sehr vielen Molekülen (3)[1] einen um einen Mittelwert

$$W(g'_1 \ldots g'_p)dg'_1 \ldots dg'_p$$

schwankenden Bruchteil von Molekülen finden, um welche sich die Nachbarmoleküle nach den Indizes $g'_1 \ldots g'_p$ gruppieren. Die dg' setzen wir dabei als klein voraus gegen die Differenzen in (3 a) und (3 b). Wir nennen die Grösse W die Wahrscheinlichkeit der Indizeskonfiguration $g'_1 \ldots g'_p$. Die Summation über alle Moleküle mit den Indizes g kann offenbar jetzt durch Integrationen über die Indizes g', mit Rücksicht auf ihre Wahrscheinlichkeit genommen, erledigt werden. Wenn es m Moleküle in (3) gibt, wird der Ausdruck (4) lauten[2]:

[1] Wir meinen mit "den Molekülen (3)" stets diejenigen Moleküle, welche sowohl (3 a) wie (3 b) erfüllen. Die Aussagen können nachträglich leicht verallgemeinert werden.

[2] Da $W(g'_1 \ldots g'_p)$ natürlich von der Anzahl p der Indizes abhängt, wäre hier noch ein Summationszeichen beizufügen. Wir verzichten gleichwohl darauf, um die Schreibweise nicht allzu sehr zu komplizieren.

$$(5)\quad m \cdot e^{i\omega t} \sum_{j} \int_{g'_1} \dots \int_{g'_p} dg'_1 \dots dg'_p W(g'_1 \dots g'_p) \mathfrak{e}_j(\mathfrak{E}_0; \overline{g_1 \dots g_{i-a-1}};$$

$$g'_1 \dots g'_p; \overline{g_{i+a+1} \dots g_n})\, e^{-i(\omega t_0 \cdot \delta(\mathfrak{E}_0; \overline{g}; g'))}.$$

Auch die in (5) mittels Striche angedeuteten Mittelungen sind offenbar mit Integrationen gleichbedeutend. Die Summation über die Moleküle in (4) ist also, als ein erster Schritt, durch Integrationen durchweg abgelöst worden.

Unser Ergebnis ruht bis jetzt auf der Voraussetzung sehr dichter Lagerung der Moleküle. Wir erkennen gleichwohl jetzt, dass man diese Voraussetzung als unwesentlich fallen lassen kann. Was den Beobachtungen zugänglich ist, ist nämlich nur *ein zeitlicher Mittelwert*. Wenn die Moleküle auch geringer an Zahl wären, aber das System doch schon in einem Bruchteile einer Sekunde hinreichend viele verschiedene Zustände durchläuft, kommt daher offenbar wiederum der richtige Mittelwert heraus. Und diese Bedingung ist auch bei Gasen von sehr niedrigen Drucken erfüllt.

Da eine Verschiebung eines Moleküls um einen kleinen Teil einer Wellenlänge am fernen Beobachtungsorte keine merkliche Veränderung bewirken wird, falls das Moment während der Verrückung keine Veränderung erleidet, so wird sich die Summe (4) offenbar immer wieder herausstellen, wie man auch die Momente (3) im Raume (3 a) verteilen mag, wofern nur ihre Resultierende dabei die gleiche bleibt. *Wir können also, ohne dadurch die Feldstärke im Strahlungsfelde zu beeinflussen, jene Momente in ihrem bunten Wechsel durch ein durchschnittliches Moment*

$$(6)\quad \sum_{j} \int_{g'_1} \dots \int_{g'_p} dg'_1 \dots dg'_p W(g'_1 \dots g'_p) \mathfrak{p}_j(\mathfrak{E}_0; \overline{g_1 \dots g_{i-a-1}};$$

$$g'_1 \dots g'_p; \overline{g_{i+a+1} \dots g_n})$$

am Orte jedes Moleküls (3) *ersetzen; und, da* $\mathfrak{p}_j(\mathfrak{E}_0; \overline{g}; g')$ *gemäss* (1) *mit* $\mathfrak{E}'_j(\mathfrak{E}_0; g; g')$ *linear verknüpft ist, können wir ferner die von Molekül zu Molekül veränderlichen Erregungsfelder durch ein gemeinsames Feld*

$$(6')\quad \int_{g'_1} \dots \int_{g'_p} dg'_1 \dots dg'_p W(g'_1 \dots g'_p) \mathfrak{E}'_j(\mathfrak{E}_0; \overline{g}; g')$$

am Resonator j eines jeden Moleküls (3) *ersetzen. Wir sind*

also von den statistisch wechselnden molekularen Momenten und Erregungsfeldern zu molaren Mittelwerten gelangt.

Die Wahrscheinlichkeit W einer Kombination der Indizesgruppen ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Moleküle in der Nähe des Bezugsmoleküls gewisse *Lagen* und *Orientierungen* einnehmen. Sowohl die Lage wie die Orientierung befolgen nun im grossen und ganzen das einfachste mögliche Gesetz: alle Volumelemente werden ebenso oft von einem Molekül besetzt und alle Orientierungen sind einander gleichwertig. Nur in der nächsten Nähe des Bezugsmoleküls, wo sich abstossende Kräfte bemerkbar zu machen beginnen, herrschen andere Verhältnisse; die Moleküle sind dort spärlicher und es muss, wie wir oben p. 26 bereits betonten, um jedes Molekül eine besondere Fläche, *die molekulare Wirkungsfläche* σ, geben, wo die inneren, zusammenhaltenden Kräfte des Moleküls einen so grossen Widerstand auslösen, dass kein anstossendes Fremdmolekül sie zu durchqueren vermag. An jener Fläche, welche im allgemeinen keine Kugel ist, fällt W steil ab, um innerhalb ihrer den Wert Null anzunehmen.

Für eine an σ anliegende Molekel können die innermolekularen Entfernungen natürlicherweise nicht vernachlässigt werden. Eine strenge Betrachtungsart würde uns deswegen dazu bringen, für jeden Resonator j eine besondere Grenzfläche zu definieren, durch die er sich niemals hindurchzwänge. Man könnte sie etwa als die Einhüllende derjenigen Bahnen definieren, welche die Resonatoren der Art j aller Fremdmoleküle in ihrer relativen Bewegung um das Bezugsmolekül im Laufe der Zeit beschreiben. Mangelhaft, wie unsere heutigen Kenntnisse über die Gestalt und die Wirkungsfläche der Moleküle leider sind, wäre gleichwohl dadurch wenig zu erreichen. Im Gegenteil schematisieren wir die obigen Vorstellungen noch dadurch, dass wir die, streng genommen, stetige Funktion W durch eine unstetige ersetzen, die bis zu der Wirkungsfläche einen konstanten Wert besitzt, aber allemal gleich Null wird, wenn einer oder mehrere der Indizes eine Lage innerhalb derselben bedeuten, und dass wir alle Orientationen als durchweg gleichwertig betrachten, wie nahe an σ sich das Molekül auch befinde.

Die erlaubten Mittelungen sollen also in der Weise bewirkt werden, dass man die betrachtete Molekel i festhält und die übrigen den Mittelungen unterwirft, dabei zugleich zum Ausdruck bringend, dass alle Orientationen gleichwertig sind und ebenso alle Volumenelemente ausserhalb der Wirkungsfläche σ des Bezugsmoleküls i.

Es sei nun m ein zweites Molekül. Sein Moment, im Sinne des Ausdrucks (6) gemittelt:

$$\overline{\sum_j \mathfrak{p}_{mj}} .$$

beruht auf der Lage und Orientation des Moleküls. Wir nehmen indes eine Mittelung vor über die drei Winkel, welche die Orientation festlegen, und erhalten

$$(7) \quad \overline{\sum_j \mathfrak{p}_{mj}} = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \overline{\sum_j \mathfrak{p}_{mj}} (\vartheta_m, \varphi_m, \psi_m) \sin \vartheta_m d\vartheta_m d\varphi_m d\psi_m .$$

Wenn die Entfernung r_{mi} zwischen den Molekülen m und i sehr gross ist im Verhältnis zu den mittleren Abständen der Moleküle des Dielektrikums kann der Einfluss des festgehaltenen Moleküls völlig vernachlässigt werden. Das elektrische Verhalten eines entfernten Volumelementes in Bezug auf unser Molekül kann daher durch einen Vektor

$$(8) \quad \mathfrak{P} = \lim_{r_{mi} \to \infty} N \overline{\sum_j \mathfrak{p}_{mj}} ,$$

der eine stetige und stetig differenzierbare Funktion des Ortes ist, beherrscht werden. Dieser Vektor $\mathfrak{P}$, *die Polarisation*, kann offenbar als eine mediumdynamische Grösse angesehen werden, weil die molekularen Einzelheiten jetzt durch die Mittelungen gänzlich ausgeschaltet sind. Er ist selbstverständlich auch für das Strahlungsfeld ausserhalb des Mediums massgebend.

Ist hingegen m sehr nahe an i gelegen, so kommt es auch auf den Abstand und die Orientation von i an, wie die Mittelung (7) ausfällt. $\mathfrak{P}$ ist dann nur ein angenäherter Ausdruck des elektrischen Verhaltens des Volumelementes. Zudem wäre möglicherweise noch ein Zusatzglied $\mathfrak{P}_{(1)}$ beizugeben, das eine mit zunehmendem r_{mi} rasch abnehmende Funktion von r_{mi} ist und ferner auf den Winkeln ϑ_i, φ_i, ψ_i beruht. Eine genauere Untersuchung dieses Gegenstandes wird in VIII geliefert werden.

Die erregende Kraft an einem Resonator j des Moleküls i setzt sich also nach dem Obigen aus folgenden Teilen zusammen:

1. Der äusseren Welle $\mathfrak{E}_0$;

2. Den Kräften aus den Resonatoren im selben Molekül:

$$(9) \qquad \sum_k \mathrm{rot}_j \mathrm{rot}_j \frac{\mathfrak{p}_k\left(t - \frac{r_{jk}}{c}\right)}{r_{jk}};$$

3. Den Kräften aus den sonstigen Molekülen, jetzt als ein Integral darzustellen:

$$(10) \qquad \mathrm{rot}_j \mathrm{rot}_j \int_{S(\sigma)} \left\{ \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} + \frac{\mathfrak{P}_{(1)}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} \right\} dS,$$

wo $S(\sigma)$ das Volumen ausserhalb σ ist. Sowohl (9) wie (10) sind von der Orientation des Moleküls in Bezug auf $\mathfrak{E}_0$ abhängig und enthalten im allgemeinen auch Komponenten, die gegen $\mathfrak{E}_0$ senkrecht sind.

Das Moment des Resonators ij

$$(11) \qquad \mathfrak{p}_{ij} = \frac{1}{H_j(\omega)} \left\{ \mathfrak{E}_0 + \mathrm{rot}_j \mathrm{rot}_j \sum_k \frac{\mathfrak{p}_k\left(t - \frac{r_{jk}}{c}\right)}{r_{jk}} + \right.$$

$$\left. + \mathrm{rot}_j \mathrm{rot}_j \int_{S(\sigma)} \left\{ \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} + \frac{\mathfrak{P}_{(1)}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} \right\} dS \right\}$$

ist mithin gleichfalls betreffs Grösse und Richtung von der Orientation des Moleküls abhängig. Immer muss man jedoch haben

$$\frac{N}{8\pi^2} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sum_j \mathfrak{p}_{ij} \sin \vartheta_i d\vartheta_i d\varphi_i d\psi_i = \mathfrak{P}.$$

Folglich

$$(12) \qquad \mathfrak{P} = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin \vartheta_i d\vartheta_i d\varphi_i d\psi_i \sum_j \frac{N}{H_j(\omega)} \left\{ \mathfrak{E}_0 + \right.$$

$$\left. + \mathrm{rot}_j \mathrm{rot}_j \sum_k \frac{\mathfrak{p}_k\left(t - \frac{r_{jk}}{c}\right)}{r_{jk}} + \mathrm{rot}_j \mathrm{rot}_j \int_{S(\sigma)} \left\{ \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} + \frac{\mathfrak{P}_{(1)}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} \right\} dS \right\},$$

worin die $\mathfrak{p}_k$ durch Gleichungen vom Typus (11) als Funktionen von $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{P}_{(1)}$ gegeben sind. Mittels dieser Integralgleichung ist $\mathfrak{P}$ zu bestimmen. Wir erkennen, dass die Polarisation nicht nur von $\mathfrak{E}_0$, N und $H_j(\omega)$ abhängt, sondern im allgemeinsten Falle auch von der Gestalt der Wirkungsfläche und — wenn die Moleküle eine Verteilungsfunktion besitzen — auch von dieser. Ein derartiger Fall wird in VII untersucht. (Der Kerr-effekt.)

Diejenigen optischen Erscheinungen, die in dem vorliegenden und den zwei nächstfolgenden Kapiteln behandelt werden, finden dagegen auch bei völligster Symmetrie statt. Um die Rechnungen möglichst zu vereinfachen, nehmen wir daher an, dass die Fläche σ eine Kugel ist, dass $\mathfrak{P}_{(1)}$ weggeworfen werden kann und dass die Resonatoren des Moleküls in ihrer Wirkung nach aussen und insbesondere auf die nahgelegenen Molekeln mit ihrer Resultierenden im Mittelpunkte der Kugel ersetzt werden können. In diesem Falle höchster Symmetrie wollen wir für (11) schlechtweg setzen

$$H(\omega)\mathfrak{p}_M = \mathfrak{E}_0 + \mathrm{rot}_M \mathrm{rot}_M \int_S \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} dS, \tag{13}$$

wo $\mathfrak{p}_M$ das Moment des Moleküls bedeutet und $H(\omega)$ eine neue verwickeltere Funktion der Frequenz ist. Auf die Form jener Funktion kommt es im allgemeinen wenig an; erst in X geben wir ein Beispiel an einer Erscheinung, bei der gerade vermittels $H(\omega)$ interessante Aufschlüsse über die Struktur des Moleküls erhalten werden können.

Die obigen Auseinandersetzungen wurden an den Ausdruck (4) angeknüpft, indem wir untersuchten, welche Vereinfachungen ohne Verrückung jenes Ausdrucks oder wenigstens eines zeitlichen Mittelwertes des Ausdruckes gestattet seien. Es liegt nun bereits darin, wie wir schon in III betonten, eine erste Beschränkung, indem alle Erscheinungen, welche auf der Intensität, nicht der Feldstärke, im optischen Felde beruhen, dadurch ausgeschlossen wurden. Eine solche Erscheinung, das Opaleszenzlicht, wird in VI besprochen.

Aber auch in einem zweiten Sinne ist die Tragweite beschränkt. Wir fassten nämlich eingangs die Moleküle (3) in die Augen und nahmen u. a. an, dass die Welle $\mathfrak{E}_0$ und die Zu-

strahlungen seitens (der Wellenlänge gegenüber) ferner Moleküle innerhalb (3 a) konstant wären. Es gibt gleichwohl eine Erscheinung, welche gerade den kleinen Phasendifferenzen innerhalb intramolekularer Entfernungen ihr Dasein verdankt, und zwar ist dies die natürliche Drehung der Polarisationsebene. Weiteres darüber findet sich in VIII.

§ 2. Das Differentialgesetz der Polarisation.

Grundgleichungen nach III: § 1:

1. Integralgleichung der Polarisation:

$$\mathfrak{P} = G\left\{\mathfrak{E}_0 + \operatorname{rot}\operatorname{rot}\int_{S(\sigma)} \frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,dS\right\} \tag{14}$$

2. Ansatz für die Welle $\mathfrak{E}_0$:

$$\mathfrak{E}_0 = \Re e^{i(\omega t - \chi s)}\,. \tag{15}$$

3. Ansatz zur Lösung der Integralgleichung:

$$\mathfrak{P} = G\left\{\mathfrak{E}_0 + \sum_1^\infty{}^{(n)} G^n \Lambda_1 \Lambda_2 \ldots \Lambda_n(\mathfrak{E}_0)\right\} \tag{16}$$

wo Λ durch die Gleichung (17) definiert ist:

$$\Lambda_1(\mathfrak{F}) = \operatorname{rot}_1 \operatorname{rot}_1 \int_{S(\sigma)} \frac{\mathfrak{F}\left(t-\frac{r_{12}}{c}\right)}{r_{12}}\,dS_2 \tag{17}$$

Als erste Aufgabe untersuchen wir die Funktion

$$\Lambda_1(\mathfrak{E}_0) = \operatorname{rot}_1 \operatorname{rot}_1 \int_{S(\sigma)} \frac{\Re e^{i(\omega t - \chi(s_2 + r_{12}))}}{r_{12}}\,dS_2\,. \tag{18}$$

Durch die Gleichung

$$s_2 + r_{12} = k\,,$$

wo k einen variablen Parameter bedeutet, wird eine Schar von Rotationsparaboloiden generiert. Die Integration wird in der Weise

gelenkt werden, dass man zunächst k konstant hält und s_2 von $s_2 = 0$ bis an den grössten mit dem vorhergegebenen k verträglichen Wert $s_2 = \frac{k + s_1}{2}$ integriert und sodann die Integration über k vom kleinsten Grenzwert $k = s_1$ (für ein in eine Linie zusammenschrumpfendes Paraboloid) auf die Unendlichkeit vollführt. Bei der Integration muss indessen Rücksicht darauf genommen werden, dass der Aufpunkt 1 immer ein molekularer Resonator ist, und folglich innerhalb der Wirkungsfläche liegt, der wir Kugelgestalt beigelegt haben.

Wir zerlegen also zunächst das Integral in (18) in zwei Teile

$$\Phi_1 = \int_V \Re \frac{e^{i(\omega' - \chi(s_2 + r_{12}))}}{r_{12}} dS_2 ; \quad \Phi_2 = -\int_{S_1(\sigma)} \Re \frac{e^{i(\omega t - \chi(s_2 + r_{12}))}}{r_{12}} dS_2 .$$

Das erste Integral, Φ_1, muss über das ganze Medium, V, erstreckt werden, Φ_2 hingegen nur über das Volumen $S_1(\sigma)$ innerhalb der Wirkungsfläche.

Sodann führen wir in Φ_1 k und s_2 als Integrationsvariablen ein. Wir finden:

$$dS_2 = 2\pi r_{12} ds_2 dk$$

$$\Phi_1 = 2\pi \int_{s_1}^{\infty} \Re e^{i(\omega t - \chi k)} dk \int_0^{\frac{k+s_1}{2}} ds_2 = -\frac{\pi \Re}{i\chi} \left[\left[(k + s_1) + \frac{1}{i\chi} \right] e^{i(\omega t - \chi k)} \right]_{k = s_1}^{k = \infty}$$

Der Term, welcher von der unendlichen oberen Grenze stammt, wird gestrichen. Es ist deutlich, dass er von der Gestalt der im Unendlichen gelegenen hinteren Berandung des Mediums abhängen würde. Dass er in unsere Rechnungen mit endlicher Stärke eintritt, beruht lediglich auf dem allzu einfachen Ansatz (15) für die einfallende Welle. Wenn wir, statt jener idealisierten Welle, »natürliches Licht« benutzt hätten, so würde er infolge der beschränkten Interferenzfähigkeit des Lichtes unter jeden im voraus gegebenen Betrag sinken. Wir setzen demgemäss

$$\Phi_1 = \frac{\pi}{i\chi} \left(2s_1 + \frac{1}{i\chi} \right) \Re e^{i(\omega t - \chi s_1)} .$$

Das Integral Φ_2 verschwindet mit abnehmendem Durchmesser der Wirkungsfläche und ist in der Praxis immer sehr klein. Jedoch,

Φ_2 soll nachträglich dem Operator rot rot unterzogen werden, wobei die Fläche σ festgehalten werden soll, und man erkennt leicht, dass rot rot Φ_2 nicht zu gleicher Zeit wie Φ_2 zu verschwinden braucht. Φ_2 muss daher als Funktion des Abstandes ϱ vom Mittelpunkt des σ ermittelt werden.

Mit genügender Approximation ist

$$\Phi_2 = -\Re e^{i(\omega t - z s_1)} V; \quad V = \int_{s_i(\sigma)} \frac{dS_2}{r_{12}}.$$

V ist ein Integral vom Potentialtypus. Es ist bekanntlich, wenn a der Radius der Wirkungsfläche ist,

$$V = 2\pi a^2 - \frac{2\pi}{3}\varrho^2.$$

Nach Ausführung der Rotationen kommt

$$\mathrm{rot}_1 \mathrm{rot}_1 \Phi_1 = \pi (3 - 2i\chi s_1) \mathfrak{E}_0(s_1)$$

und mit hinlänglicher Annäherung

$$\mathrm{rot}_1 \mathrm{rot}_1 \Phi_2 = \frac{8\pi}{3} \mathfrak{E}_0(s_1).$$

Folglich zum Schluss

$$\Lambda_1(\mathfrak{E}_0) = \pi \left(\frac{1}{3} - 2i\chi s_1\right) \mathfrak{E}_0(s_1).$$

Um nun die nächste Funktion

$$\Lambda_1 \Lambda_2(\mathfrak{E}_0) = \Lambda_1 \left\{\pi \left(\frac{1}{3} - 2i\chi s_2\right) \mathfrak{E}_0(s_2)\right\}$$

aufzufinden, haben wir es offenbar erstens mit einem Gliede von der untersuchten Form zu tun; dann aber müssen wir ein Glied neuer Art

$$\Lambda_1 (s_2 \mathfrak{E}_0(s_2))$$

ermitteln.

Wir behaupten jetzt, dass allgemein

$$\Lambda_1 \dots \Lambda_n(\mathfrak{E}_0) = \sum_0^n{}^{(j)} A_{nj} \cdot s_1{}^j \mathfrak{E}_0(s_1) \tag{19}$$

ist, wo die A_{nj} Konstanten sind, und betrachten zu dem Ende das Integral

$$\Lambda_1(s_2{}^n \mathfrak{E}_0) = \mathrm{rot}_1 \ \mathrm{rot}_1 \int_{S(\sigma)} s_2{}^n \cdot \Re \frac{e^{i(\omega t - \chi k)}}{r_{12}} dS_2 .$$

Wie oben erhalten wir

$$\int_V s_2{}^n \cdot \Re \frac{e^{i(\omega t - \chi k)}}{r_{12}} dS_2 = 2\pi \Re \int_{s_1}^{\infty} e^{i(\omega t - \chi k)} dk \int_0^{\frac{k+s_1}{2}} s_2{}^n ds_2 =$$

$$= \left\{ \frac{4\pi n!}{(2i\chi)^{n+2}} \sum_0^{n+1}{}^{(j)} \frac{(2i\chi s_1)^j}{j!} \right\} \mathfrak{E}_0(s_1) \tag{19 a}$$

und haben angenähert

$$-\int_{S_i(\sigma)} s_2{}^n \Re \frac{e^{i(\omega t - \chi k)}}{r_{12}} dS_2 = -\, s_1{}^n \Phi_2 .$$

Es folgt:

$$\Lambda_1(s_2{}^n \mathfrak{E}_0) = \left\{ \frac{4\pi}{3} s_1{}^n - \frac{\pi n!}{(2i\chi)^n} \sum_0^{n+1}{}^{(j)} \frac{(2i\chi s_1)^j}{j!} \right\} \mathfrak{E}_0(s_1) . \tag{20}$$

Das Polynom innerhalb der Klammer ist bezüglich s_1 von der Ordnung $n+1$. Daraus folgt die Richtigkeit unserer Behauptung mit Hilfe eines einfachen Induktionsbeweises.

Aus (16) und (19) folgern wir unmittelbar, dass $\mathfrak{P}$ von der Gestalt

$$\mathfrak{P} = G\left\{1 + \sum_{1}^{\infty}{}^{(n)} G^n \sum_{0}^{n}{}^{(j)} A_{nj} s^j\right\} \mathfrak{E}_0 \tag{21}$$

ist. In erster Linie müssen also die Eigenschaften der Reihe

$$f(s) = 1 + \sum_{1}^{\infty}{}^{(n)} \sum_{0}^{n}{}^{(j)} G^n A_{nj} s^j \tag{22}$$

studiert werden. Wenn wir $A_{00} = 1$ setzen, so ist

$$f(s) = \sum_{0}^{\infty}{}^{(n)} \sum_{0}^{n}{}^{(j)} A_{nj} G^n s^j = \sum_{0}^{\infty}{}^{(j)} \sum_{j}^{\infty}{}^{(n)} A_{nj} G^n s^j = \sum_{0}^{\infty}{}^{(j)} b_j s^j;$$

$$b_j = \sum_{j}^{\infty}{}^{(n)} A_{nj} G^n.$$

Wir suchen eine Rekursionsformel für die b_j.

Wenn wir für (20) kürzer schreiben

$$\Lambda_1(s_2{}^n \mathfrak{E}_0) = \sum_{0}^{n+1}{}^{(j)} a_{nj} s^j \mathfrak{E}_0, \tag{23}$$

so gilt

$$A_{n+1,\,j} = \sum_{j-1}^{n}{}^{(i)} A_{ni} a_{ij}. \tag{24}$$

Mithin

$$b_{j+1} = \sum_{j+1}^{\infty}{}^{(n)} \sum_{j}^{n-1}{}^{(i)} A_{n\ \ 1,\,i}\, a_{i,\,j+1} G^n.$$

Wir hatten aber infolge (20)

$$a_{ij} = -\pi \frac{i!}{j!} (2i\chi)^{j-i}; \qquad (i \neq j)$$

$$a_{ii} = \frac{\pi}{3} = \frac{4\pi}{3} - \pi \frac{i!}{i!} (2i\chi)^{i-i}.$$

Folglich

$$(j+1)\sum_{j}^{n-1}{}^{(i)} A_{n-1,\,i}\, a_{i,\,j+1} = 2i\chi \sum_{j}^{n-1}{}^{(i)} A_{n-1,\,i}\, a_{ij} +$$

$$+ (j+1)\frac{4\pi}{3} A_{n-1,\,j+1} - 2i\chi \cdot \frac{4\pi}{3} A_{n-1,\,j},$$

wozu noch zu bemerken ist, dass das zweite Glied rechts für $n = j + 1$ fortfällt. Ferner

$$2i\chi \sum_{j}^{n-1}{}^{(i)} A_{n-1,\,i}\, a_{ij} = 2i\chi \sum_{j-1}^{n-1}{}^{(i)} A_{n-1,\,i}\, a_{ij} + \frac{\pi}{j}(2i\chi)^2 A_{n-1,\,j-1}$$

und infolgedessen

$$(j+1)\sum_{j}^{n-1}{}^{(i)} A_{n-1,\,i}\, a_{i,\,j+1} = 2i\chi \sum_{j-1}^{n-1}{}^{(i)} A_{n-1,\,i}\, a_{ij} +$$

$$+ (j+1)\frac{4\pi}{3} A_{n-1,\,j+1} - 2i\chi \cdot \frac{4\pi}{3} A_{n-1,\,j} + \frac{\pi}{j}(2i\chi)^2 A_{n-1,\,j-1}.$$

Durch Multiplikation mit G^n und Summation über n, ergibt sich

$$(j+1) b_{j+1} = 2i\chi \sum_{j+1}^{\infty}{}^{(n)} \sum_{j-1}^{n-1}{}^{(i)} A_{n-1,\,i}\, a_{ij} G^n +$$

$$+ (j+1) \cdot \frac{4\pi}{3} \sum_{j+2}^{\infty}{}^{(n)} A_{n-1,\,j+1} G^n -$$

$$- 2i\chi \cdot \frac{4\pi}{3} \sum_{j+1}^{\infty}{}^{(n)} A_{n-1,\,j} G^n + (2i\chi)^2 \frac{\pi}{j} \sum_{j+1}^{\infty}{}^{(n)} A_{n-1,\,j-1} G^n,$$

oder, wenn ein Glied von der ersten nach der letzten Summe der rechten Seite gezogen wird, und unter Berücksichtigung der Identitäten

$$\sum_{j+2}^{\infty}{}^{(n)} A_{n-1,\,j+1} G^n = G \sum_{j+1}^{\infty}{}^{(n)} A_{n,\,j+1} G^n;$$

$$\sum_{j+1}^{\infty}{}^{(n)} A_{n-1,\,j} G^n = G \sum_{j}^{\infty}{}^{(n)} A_{nj} G^n;$$

$$\sum^{\infty}{}^{(n)} A_{n-1,\,j-1} G^n = G \sum_{j-1}^{\infty}{}^{(n)} A_{n,\,j-1} G^n:$$

$$(j+1)\left(1-\frac{4\pi}{3}G\right)\sum_{j+1}^{\infty}{}^{(n)}A_{n,\,j+1}G^n =$$

$$= 2i\chi\left(1-\frac{4\pi}{3}G\right)\sum_{j}^{\infty}{}^{(n)}A_{nj}G^n + (2i\chi)^2\frac{\pi}{j}G\sum_{j-1}^{\infty}{}^{(n)}A_{n,\,j-1}G^n,$$

oder endlich

$$(25)\qquad j(j+1)b_{j+1} = 2i\chi j b_j + (i\chi)^2\cdot\frac{4\pi G}{1-\frac{4\pi}{3}G}b_{j-1}.$$

Das ist somit die Rekursionsformel der b. Als Beziehung zwischen b_1 und b_0 stellt sich die speziellere Formel

$$(26)\qquad b_1 = 2i\chi b_0 - i\chi\cdot\frac{2}{1-\frac{4\pi}{3}G}$$

heraus.

Ist die Beziehung (25) zwischen den Koeffizienten b der Funktion $f(s)$ vorhanden, muss nun diese offenbar die Differentialgleichung

$$(27)\qquad f''(s) - 2i\chi f'(s) - (i\chi)^2\cdot\frac{4\pi G}{1-\frac{4\pi}{3}G}f(s) = 0$$

erfüllen, wie wir es in III: § 1 behaupteten. Die dortigen Gleichungen (17) und (18) folgen sodann unmittelbar.

Wir wollen indessen hier einen weiteren Schritt tun, indem wir $\mathfrak{P}$ für den betrachteten speziellen Fall als Funktion von $\mathfrak{K}$ berechnen. Wir erkennen, dass die oben vorausgesetzten Bedingungen sich in Wirklichkeit exakt realisiert finden, wenn die Welle $\mathfrak{E}_0$ auf ein durch die Ebene $s = 0$ begrenztes, den Raum $s > 0$ ausfüllendes Medium senkrecht auffällt.

Aus (27) folgt alsdann

$$f(s) = C_1 e^{i\chi(1-n)s} + C_2 e^{i\chi(1+n)s}$$

mit den Grenzbedingungen

$$f(0) = b_0;\quad f'(0) = b_1;$$

$$(28) \qquad \because C_1 + C_2 = b_0\,; \quad (1-n)C_1 + (1+n)C_2 = \frac{b_1}{i\chi}.$$

Nach (26) ist hier

$$(29) \qquad \frac{b_1}{i\chi} = 2\left(b_0 - \frac{1}{1 - \frac{4\pi}{3}G}\right) = 2\left(b_0 - \frac{n^2+2}{3}\right),$$

und b_0 ist, wie man nach einigem Rechnen findet, die Reihe:

$$b_0 = 1 + G' + 10G'^2 + G'^3 + 190G'^4 + \ldots;$$

wo

$$G' = \frac{\pi}{3}G.$$

In der Welle

$$C_2 e^{i\chi(1+n)s}\mathfrak{E}_0 = C_2 \Re e^{i(\omega' + \chi' s)}$$

würde die Phase im entgegengesetzten Sinne wie $\mathfrak{E}_0$ fortschreiten, was allen Beobachtungen widerstreitet. Wir wollen daher untersuchen, welche Bedingungen vonnöten sind, damit jene Welle in Fortfall käme. Dazu müssten wir nach (28) und (29) haben

$$b_0 = \frac{2n^2+2}{3n+1} = \frac{n-1}{2\pi G}.$$

Wird dies in einer nach G fortschreitenden Potenzreihe entwikkelt, so kommt ganz richtig

$$b_0 = 1 + G' + 10G'^2 + G'^3 + 190G'^4 + \ldots$$

Wir erhalten also zuletzt die Lösung

$$(30) \qquad \mathfrak{P} = \frac{n-1}{2\pi}\Re e^{i(\omega' - \chi' s)}$$

Wie wir späterhin V: § 1 sehen werden, stimmt das mit den Ergebnissen der Fresnelschen Formeln exakt überein.

§ 3. **Berechnung der erregenden Kraft (nach Oseen).**

Die Methode von Oseen verwertet die Erfahrungstatsache, dass die einfallende Welle innerhalb der Grenzflächen des Mediums nicht mehr nachgewiesen werden kann und statt ihrer sich dort eine andere Welle mit anderer Fortpflanzungsgeschwindigkeit vom Rande ausbreitet.

Wir setzen

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{D} e^{i\omega t},$$

wo $\mathfrak{D}$ von der Zeit unabhängig ist, und haben ferner (III: (17))

$$\Delta\mathfrak{D} = -\chi^2 n^2 \mathfrak{D}. \tag{31}$$

Die Konstante n, der Brechungsindex, könnte natürlich etwaigenfalls komplex sein.

Die erregende Kraft $\mathfrak{E}'$ ist

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{E}_0 + \mathrm{rot}_M \mathrm{rot}_M J, \tag{32}$$

wo

$$J = \int \mathfrak{D} \frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r} dS. \tag{33}$$

Hier soll natürlich die Integration über den ganzen Körper ausserhalb der als unbeweglich anzusehenden Wirkungsfläche[1] geführt werden.

Es ist nun nach (31) und (33):

$$-\chi^2 n^2 J = \int \Delta\mathfrak{D} \cdot \frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r} dS;$$

zudem erhalten wir leicht

$$-\chi^2 J = \int \mathfrak{D} \cdot \Delta \frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r} dS;$$

Mithin

$$\chi^2(n^2 - 1) J = \int \left[\mathfrak{D} \cdot \Delta \frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r} - \Delta\mathfrak{D} \cdot \frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r} \right] dS. \tag{34}$$

[1] Oseen hat an Stelle der Wirkungsfläche die Lorentz-Plancksche Kugel. C. W. Oseen, Ann. d. Phys. **48**. p. 1, 1915.

Das Integral auf der rechten Seite ist mittels des Greenschen Satzes unmittelbar auf ein Flächenintegral transformierbar. Wir erhalten

$$(35) \qquad J = \frac{1}{\chi^2(n^2-1)} \int \left[\mathfrak{D} \frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu} \mathfrak{D} \right] \frac{e^{i(\omega' - \chi r)}}{r} d\sigma .$$

Das Integral ist sowohl über die äussere Begrenzung Σ des Körpers wie über die Wirkungsfläche σ zu vollstrecken. Letztere nehmen wir sphärisch an mit dem Halbmesser a. ν ist die Normale des Integrationsgebietes nach aussen.

Wir setzen nun

$$(36) \quad \mathfrak{E}_0 + \frac{1}{\chi^2(n^2-1)} \operatorname{rot}_M \operatorname{rot}_M \int_{\Sigma} \left[\mathfrak{D} \frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu} \mathfrak{D} \right] \frac{e^{i(\omega' - \chi r)}}{r} d\sigma = 0 .$$

Diese Gleichung besagt, dass die einfallende Welle durch einen Teil der Resonatorenstrahlungen kompensiert erscheint. Die Gleichungen (31) und (36) bilden zusammen den formelmässigen Ausdruck der eingangs angeführten Erfahrungstatsache.

Es ergibt sich dann für die erregende Kraft

$$(37) \quad \mathfrak{E}' = \frac{1}{\chi^2(n^2-1)} \operatorname{rot}_M \operatorname{rot}_M \int_{r=a} \left[\mathfrak{D} \frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu} \mathfrak{D} \right] \frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r} d\sigma .$$

Um diesen Ausdruck zu erledigen, gehen wir von der Formel aus

$$(38) \quad \operatorname{rot}_M \operatorname{rot}_M \left(\mathfrak{D}(M_1) \frac{e^{i(\omega' - \chi r)}}{r} \right) = -\left[\left(\frac{(i\chi)^2}{r} + \frac{i\chi}{r^2} + \frac{1}{r^3} \right) \mathfrak{D}(M_1) - \right.$$

$$\left. - \frac{\mathfrak{r}}{r^2} \left(\frac{(i\chi)^2}{r} + \frac{3i\chi}{r^2} + \frac{3}{r^3} \right) (\mathfrak{r} \times \mathfrak{D}(M_1)) \right] e^{i(\omega t - \chi r)} ,$$

wo, wie zuvor, M der zu untersuchende Ort ist, und M_1 den Pfeilpunkt des Vektors $\mathfrak{r}$ bezeichnet. Es folgt

$$(39)\quad \int_{r=a} \mathrm{rot}_M \,\mathrm{rot}_M \left(\frac{d\mathfrak{D}}{d\nu}\cdot\frac{e^{i(\omega t-\chi r)}}{r}\right) d\sigma = \int_{r=a}\Big[\left(\frac{(i\chi)^2}{r}+\frac{i\chi}{r^2}+\frac{1}{r^3}\right)\frac{d\mathfrak{D}}{d\nu}$$

$$-\frac{\mathfrak{r}}{r^2}\left(\frac{(i\chi)^2}{r}+\frac{3i\chi}{r^2}+\frac{3}{r^3}\right)\left(\mathfrak{r}\times\frac{d\mathfrak{D}}{d\nu}\right)\Big]e^{i(\omega t-\chi r)}d\sigma;$$

und

$$(40)\quad \int_{r=a} \mathrm{rot}_M \,\mathrm{rot}_M \left(\mathfrak{D}\cdot\frac{d}{d\nu}\frac{e^{i(\omega t-\chi r)}}{r}\right) d\sigma = -\int_{r=a}\Big[\left(\frac{(i\chi)^2}{r^2}+\frac{2i\chi}{r^3}+\frac{3}{r^4}\right)\mathfrak{D}-$$

$$-\frac{\mathfrak{r}}{r^2}\left(\frac{(i\chi)^2}{r^2}+\frac{6i\chi}{r^3}+\frac{9}{r^4}\right)(\mathfrak{r}\times\mathfrak{D})\Big]e^{i(\omega t-\chi r)}d\sigma+i\chi\int_{r=a}\mathrm{rot}_M\,\mathrm{rot}_M\left(\mathfrak{D}\cdot\frac{e^{i(\omega t-\chi r)}}{r}\right)d\sigma.$$

Die Verwertung des Integrals (37) soll so gelenkt werden, dass das Endergebnis durch den Wert des Vektors $\mathfrak{D}$ und seiner Ableitungen im Punkte M bestimmt und in einer Potenzreihe von a geordnet erscheinen wird. Dies kann erreicht werden durch die Entwicklungen

$$(41)\quad \mathfrak{D}(M_1) = \mathfrak{D}(M) + (\mathfrak{r}\times\mathrm{grad})\,\mathfrak{D}(M) + \frac{1}{2!}(\mathfrak{r}\times\mathrm{grad})^{(2)}\mathfrak{D}(M)+\ldots$$

$$(42)\quad \frac{d\mathfrak{D}(M_1)}{d\nu} = \left(\frac{\partial\mathfrak{r}}{\partial\nu}\times\mathrm{grad}\right)\mathfrak{D}(M) + (\mathfrak{r}\times\mathrm{grad})\left(\frac{\partial\mathfrak{r}}{\partial\nu}\times\mathrm{grad}\right)\mathfrak{D}(M)+\ldots$$

und

$$(43)\quad e^{i(\omega t-\chi r)} = e^{i\omega t} - i\chi r e^{i\omega t} + \frac{1}{2!}(i\chi)^2 r^2 e^{i\omega t}+\ldots$$

In (42) ist wegen der besonderen Gestalt der Fläche σ

$$\frac{\partial r}{\partial\nu} = -1.$$

Es ist einleuchtend, dass diejenigen Glieder der Entwicklungen (41) und (42), die in Bezug auf den Vektor $\mathfrak{r}$ von ungeradem Grade sind, keinen Beitrag zum Integrale liefern können. Die geraden Glieder veranlassen hingegen die Entstehung einiger Integrale, die gefunden werden müssen, um die erwünschte Verwertung des Integrals (37) zu erzielen. In der Arbeit von Oseen finden sich die nachstehenden:

$$\mathfrak{S}_1 = \frac{1}{a^2}\int_{r=a}\left[\mathfrak{D} - \frac{3\mathfrak{r}}{r^2}(\mathfrak{r}\times\mathfrak{D})\right]d\sigma = 0;$$

$$\mathfrak{S}_2 = \frac{1}{a^4}\int_{r=a}\left[(\mathfrak{r}\times\operatorname{grad})^{(2)}\mathfrak{D} - \frac{3\mathfrak{r}}{r^2}(\mathfrak{r}\times(\mathfrak{r}\times\operatorname{grad})^{(2)}\mathfrak{D})\right]d\sigma = \frac{8\pi}{15}\Delta\mathfrak{D} - \frac{8\pi}{5}\operatorname{graddiv}\mathfrak{D};$$

$$\mathfrak{T}_1 = \frac{1}{a^2}\int_{r=a}\left[\mathfrak{D} - \frac{\mathfrak{r}}{r^2}(\mathfrak{r}\times\mathfrak{D})\right]d\sigma = \frac{8\pi}{3}\mathfrak{D}.$$

Dazu fügen wir noch zwei Integrale:

$$\mathfrak{S}_3 = \frac{1}{a^6}\int_{r=a}\left[(\mathfrak{r}\times\operatorname{grad})^{(4)}\mathfrak{D} - \frac{3\mathfrak{r}}{r^2}(\mathfrak{r}\times(\mathfrak{r}\times\operatorname{grad})^{(4)}\mathfrak{D})\right]d\sigma = \frac{16\pi}{35}\Delta\Delta\mathfrak{D} - \frac{48\pi}{35}\Delta\operatorname{grad}\operatorname{div}\mathfrak{D};$$

und

$$\mathfrak{T}_2 = \frac{1}{a^4}\int_{r=a}\left[(\mathfrak{r}\times\operatorname{grad})^{(2)}\mathfrak{D} - \frac{\mathfrak{r}}{r^2}(\mathfrak{r}\times(\mathfrak{r}\times\operatorname{grad})^{(2)}\mathfrak{D})\right]d\sigma = \frac{16\pi}{15}\Delta\mathfrak{D} - \frac{8\pi}{15}\operatorname{grad}\operatorname{div}\mathfrak{D}.$$

Anstatt die langen Vektorformeln in den Ergebnissen hinzuschreiben, benutzen wir für einen Augenblick die obigen Verkürzungen; nur setzen wir sogleich $\mathfrak{S}_1 = 0$. Dann ergeben sich die Gleichungen

$$\int_{r=a}\operatorname{rot}_M\operatorname{rot}_M\left(\mathfrak{D}\cdot\frac{d}{d\nu}\frac{e^{i(\omega t-\chi r)}}{r}\right)d\sigma = \left(-\frac{3}{2}\mathfrak{S}_2 - (i\chi)^2\mathfrak{T}_1\right)e^{i\omega t} +$$

$$+ a^2\left(\frac{1}{4}(i\chi)^2\mathfrak{S}_2 - \frac{1}{8}\mathfrak{S}_3 + \frac{1}{2}(i\chi)^4\mathfrak{T}_1 - \frac{1}{2}(i\chi)^2\mathfrak{T}_2\right)e^{i\omega t} +$$

$$+ a^3\left(-\frac{1}{3}(i\chi)^5\mathfrak{T}_1\right)e^{i\omega t};$$

$$\int_{r=a} \mathrm{rot}_M \mathrm{rot}_M \left(\frac{d\mathfrak{D}}{dv} \cdot \frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r} \right) d\sigma = \mathfrak{S}_2 e^{i\omega t} + a^2 \left(-\frac{1}{2} (i\chi)^2 \mathfrak{S}_2 + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{6} \mathfrak{S}_3 + (i\chi)^2 \mathfrak{T}_2 \right) e^{i\omega t} + a^3 \left(\frac{1}{3} (i\chi)^3 - (i\chi)^3 \mathfrak{T}_2 \right) e^{i\omega t} .$$

Wenn wir sodann die expliziten Ausdrücke der $\mathfrak{S}$ und $\mathfrak{T}$ einführen, wird (37) lauten

$$\mathfrak{E}' = \frac{1}{\chi^2 (n^2 - 1)} \left[\left(\frac{8\pi}{3} \chi^2 \mathfrak{D} - \frac{4\pi}{3} \Delta \mathfrak{D} + 4\pi \,\mathrm{grad}\,\mathrm{div}\, \mathfrak{D} \right) + a^2 \left(\frac{4\pi}{3} \chi^4 \mathfrak{D} + \right. \right.$$

$$\left. + \frac{6\pi}{5} \chi^2 \Delta \mathfrak{D} + \frac{2\pi}{5} \chi^2 \,\mathrm{grad}\,\mathrm{div}\, \mathfrak{D} - \frac{2\pi}{15} \Delta \Delta \mathfrak{D} + \frac{2\pi}{5} \Delta \,\mathrm{grad}\,\mathrm{div}\, \mathfrak{D} \right) -$$

$$\left. - i \cdot \frac{8\pi}{9} \chi^3 a^3 (\chi^2 \mathfrak{D} + \Delta \mathfrak{D}) \right] e^{i\omega t} .$$

Es ist aber nach (31)

$$\Delta \mathfrak{D} = - \chi^2 n^2 \mathfrak{D}$$

und wir setzen ferner

(44) $$\mathrm{div}\, \mathfrak{D} = 0 .$$

Es folgt dann

(45) $$\mathfrak{E}' = \left(\frac{4\pi}{3} \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} - \frac{2\pi}{15} (n^2 + 10) (\chi a)^2 + i \cdot \frac{8\pi}{9} (\chi a)^3 \right) \mathfrak{P} .$$

Die Gleichung (44) folgt aus (37), indem man beiderseits die Operation div ausführt und zugleich die Verknüpfungsgleichung (1) berücksichtigt.

Die Grösse a können wir der kinetischen Gastheorie entnehmen. Sie ist von der Grössenordnung 10^{-8} cm., beträgt z. B. für atmosphärische Luft (im Mittel) 3.10^{-8} cm. Dies bedeutet, dass die Glieder mit χa sehr klein werden, für Na-Licht etwa 3.10^{-3}.

Wie in Kap. III bemerkt wurde, findet man im entsprechenden Teil der ehemaligen Theorien statt σ eine Kugel, die gegen die Molekülentfernungen gross sein soll. Der Schritt von dieser Kugel auf die unsrige bedeutet offenbar gerade, dass die Faktoren χa bei uns sehr viel kleiner ausfallen. So wie die Kugel früher definiert wurde, muss es einigermassen zweifelhaft erscheinen, ob der Limesübergang nach Null wirklich unbedenklich ist, namentlich bei ultraviolettem Lichte.

Im besonderen erkennen wir, dass die imaginären Glieder in (45) vollkommen verschwindend sind. Im Sinne der vorliegenden Theorie muss also die Strahlungsdämpfung von Planck wenigstens als ein Mittelwert existieren (Vgl. p. 44 u. 50).

Für die erregende Kraft ergibt sich sonach sehr einfach

$$\mathfrak{E}' = \frac{4\pi}{3}\frac{n^2+2}{n^2-1}\mathfrak{P} \tag{46}$$

und folglich vermöge (1):

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3}\frac{N}{H(\omega)}, \tag{47}$$

d. h. das Lorenz-Lorentzsche Gesetz.

§ 4. Die mittlere elektrische Kraft $\mathfrak{E}$.

Grundgleichung nach III: § 1.

$$\mathfrak{e} = -\operatorname{grad}\left(\frac{e}{r_1} - \frac{e}{r_2}\right). \tag{48}$$

An dem Mittelpunkt einer Kugel mit dem Halbmesser a befindet sich ein Moment $\mathfrak{p}$, das dadurch entstanden ist, dass die Ladungen $+e$ und $-e$ sich aus dem Mittelpunkte um die Strecke $+l$ bzw. $-l$ verschoben haben. Das Feld des Dipols an einem Orte, dessen Entfernung von den Ladungen r_1 bzw. r_2 beträgt, ist durch (48) angegeben. Wir suchen das Integral $\int \mathfrak{e} dS$ über die Kugel a.

Der Symmetrie halber werden sich die Kraftkomponenten, die auf dem Momentvektor des polarisierten Moleküls senkrecht stehen,

im Mittelwerte aufheben. Wenn wir Zylinderkoordinaten (ϱ, ζ) einführen, haben wir deshalb nur die ζ-Komponenten zu berücksichtigen. Wir finden offenbar:

$$(49)\quad \int e dS = -\int_0^a \int_{-\sqrt{a^2-\varrho^2}}^{+\sqrt{a^2+\varrho^2}} 2\pi\varrho d\varrho d\zeta \frac{\partial}{\partial\zeta}\left(\frac{e}{\sqrt{\varrho^2+(\zeta-l)^2}} - \frac{e}{\sqrt{\varrho^2+(\zeta+l)^2}}\right),$$

oder nach Integration über ζ

$$(50)\quad \int e dS = -4\pi e \int_0^a \varrho d\varrho \left[\frac{1}{\sqrt{\varrho^2+(z-l)^2}} - \frac{1}{\sqrt{\varrho^2+(z+l)^2}}\right],$$

wo

$$z^2 = a^2 - \varrho^2 .$$

(50) kann auch

$$-4\pi e \int_0^a z dz \left[\frac{1}{\sqrt{a^2+l^2-2lz}} - \frac{1}{\sqrt{a^2+l^2+2lz}}\right]$$

geschrieben werden,

$$\therefore \int e dS = -\frac{8\pi e l}{3} = -\frac{4\pi}{3}\mathfrak{P} .$$

Dieses ist also der Beitrag eines jeden Moleküls zum Mittelwert $\mathfrak{E}$. Wie wir sehen, ergibt es sich als vom Radius a unabhängig. Der Gesamtbeitrag aller Moleküle im Bereiche S wird somit $-\frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}S$ und wir bekommen für das auf die Volumeneinheit bezogene Feld $\mathfrak{E}$:

$$(51)\quad \mathfrak{E} = \mathfrak{E}' - \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P} .$$

Die obige Integration wurde für eine Kugel ausgeführt; man erkennt indessen unschwer, dass ihr Ergebnis mit der Form des Integrationsgebietes veränderlich ist, mag es auch bei festgesetzter Form innerhalb gewisser Grenzen von den Dimensionen unab-

hängig sein. Zugleich ändert sich aber auch die erregende Kraft und zwar derart, dass sich immer bei Superposition beider die gleiche $\mathfrak{E}$ einstellt. Auch bei beliebiger Wirkungsfläche bleibt also der aus (51) und (46) entspringende Wert

$$\mathfrak{E} = \frac{4\pi}{n^2 - 1}\,\mathfrak{P} \tag{52}$$

im Mittel erhalten.

§ 5. Die magnetische Kraft.

Grundgleichungen nach III: § 1:
Ansatz für das magnetische Feld um einen Erreger:

$$\frac{1}{c}\,\mathrm{rot}_M \frac{\dot{\mathfrak{p}}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}. \tag{53}$$

Ansatz für das »erregende» magnetische Feld:

$$\mathfrak{H}' = \mathfrak{H}_0 + \frac{1}{c}\int_{S(\sigma)} \mathrm{rot}_M \frac{\dot{\mathfrak{P}}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}\,dS. \tag{54}$$

$\mathfrak{H}'$ kann in derselben Weise wie $\mathfrak{E}'$ berechnet werden. Wir hatten gemäss (35):

$$\int \frac{\dot{\mathfrak{P}}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}\,dS = \frac{1}{\chi^2 (n^2 - 1)} \int \left[\mathfrak{D}\,\frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu}\,\mathfrak{D}\right] \frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r}\,d\sigma,$$

wo das Flächenintegral wie in § 3 zu verstehen ist. Setzen wir ähnlich wie (36):

$$\mathfrak{H}_0 - \frac{1}{i\chi(n^2 - 1)}\,\mathrm{rot}_M \int \left[\mathfrak{D}\,\frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu}\,\mathfrak{D}\right] \frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r}\,d\sigma = 0;$$

so kommt

$$(55) \qquad \mathfrak{H}' = -\frac{1}{i\chi(n^2-1)}\,\mathrm{rot}_M \int_\sigma \left[\mathfrak{D}\frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu}\mathfrak{D}\right]\frac{e^{i(\omega t-\chi r)}}{r}\,d\sigma .$$

Nun ist

$$\mathrm{rot}\left(\mathfrak{D}\cdot\frac{e^{i(\omega t-\chi r)}}{r}\right) = \left(\frac{i\omega}{c}+\frac{1}{r}\right)\frac{e^{i(\omega t-\chi r)}}{r^2}\,\mathfrak{r}\wedge\mathfrak{D},$$

wobei der Vektor $\mathfrak{r}$ vom Mittelpunkt der Kugel, in dem das rot zu nehmen ist, nach dem jedesmaligen Oberflächenelement der Kugel weist. Es folgt:

$$\mathrm{rot}\left(\mathfrak{D}\cdot\frac{d}{d\nu}\frac{e^{i(\omega t-\chi r)}}{r}\right) = -\,\mathrm{rot}\left(\mathfrak{D}\cdot\frac{d}{dr}\frac{e^{i(\omega t-\chi r)}}{r}\right) =$$

$$= \left((i\chi)^2+\frac{2i\chi}{r}+\frac{2}{r^2}\right)\frac{e^{i(\omega t-\chi r)}}{r^2}\,\mathfrak{r}\wedge\mathfrak{D};$$

und

$$\mathrm{rot}\left(\frac{d\mathfrak{D}}{d\nu}\cdot\frac{e^{i(\omega t-\chi r)}}{r}\right) = -\left(i\chi+\frac{1}{r}\right)\frac{e^{i(\omega t-\chi r)}}{r}\,\mathfrak{r}\wedge\frac{d\mathfrak{D}}{dr}.$$

Um die Integrationen (55) auszuführen, entwickeln wir ferner, wo nötig, nach Potenzen von r. Ausser (43) erhalten wir

$$\mathfrak{r}\wedge\mathfrak{D}(M_1) = \mathfrak{r}\wedge\mathfrak{D}(M) + \mathfrak{r}\wedge(\mathfrak{r}\times\mathrm{grad})\,\mathfrak{D}(M) + \ldots$$

$$\mathfrak{r}\wedge\frac{d\mathfrak{D}(M_1)}{dr} = \frac{\mathfrak{r}}{r}\wedge(\mathfrak{r}\times\mathrm{grad})\,\mathfrak{D}(M) + \ldots$$

Wir finden sodann ohne Schwierigkeit

$$\mathrm{rot}_M \int_{r=a}\mathfrak{D}\cdot\frac{d}{d\nu}\frac{e^{i(\omega t-\chi r)}}{r}\,d\sigma = \frac{8\pi}{3}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{D}(M)e^{i\omega t}$$

und

$$\mathrm{rot}_M \int_{r=a}\frac{d\mathfrak{D}}{d\nu}\cdot\frac{e^{i(\omega t-\chi r)}}{r}\,d\sigma = -\frac{4\pi}{3}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{D}(M)e^{i\omega t},$$

oder, wenn wir diese Ausdrücke in (55) einführen

$$\mathfrak{H}' = -\frac{1}{i\chi(n^2-1)} \cdot 4\pi \operatorname{rot} \mathfrak{P}. \tag{56}$$

Allemal, wenn die Intensität des Lichtbündels sich nur um ein Unmerkliches ändert, wenn man senkrecht zur Ausbreitungsrichtung $\mathfrak{s}$ um eine Wellenlänge fortschreitet, lässt sich diese Gleichung leicht in die Form

$$\mathfrak{H}' = \frac{4\pi n}{n^2-1}\, \mathfrak{s} \wedge \mathfrak{P} \tag{57}$$

bringen. (57) bringt ersichtlich die Transversalität der magnetischen Kraft zum Ausdruck.

§ 6. Der räumliche Mittelwert des Potentials.

Die Wellenbewegung, welche der Polarisationsvektor $\mathfrak{P}$ befolgt, sei

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{D} e^{i\omega t} = \mathfrak{D} e^{i(\omega t - n\chi s)}. \tag{58}$$

Das retardierte Potential eines Moments $\mathfrak{p}$ ist

$$\frac{\mathfrak{p}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}$$

und daher das Gesamtpotential

$$\Pi = \Sigma \frac{\mathfrak{p}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}$$

Die Aufgabe ist, den räumlichen Mittelwert $\overline{\Pi}$ zu suchen.

Der Mittelwert über alle Punkte ausserhalb der Moleküle ist, wenn wir uns erlauben, ein Oberflächenintegral über die Berandung mit der einfallenden Welle zugleich wegzuwerfen:

$$\overline{\Pi}' = \frac{1}{\chi^2(n^2-1)} \int_\sigma \left(\mathfrak{D} \frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu} \mathfrak{D} \right) \frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r} d\sigma$$

$$= \frac{1}{\chi^2(n^2-1)} \int_\sigma \mathfrak{D} \frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r} \left\{ -\left(i\chi + \frac{1}{r} \right) \frac{dr}{d\nu} + ni\chi \frac{ds}{d\nu} \right\} d\sigma .$$

Ist σ eine Kugel ($r = a$), so ist $\frac{dr}{d\nu} = -1$, und das letzte Glied fällt aus Symmetriegründen fort. Wir erhalten also

$$\Pi' = \frac{4\pi\mathfrak{P}}{\chi^2(n^2-1)} (i\chi a + 1)$$

oder infolge der Kleinheit von a:

$$\Pi' = \frac{4\pi\mathfrak{P}}{\chi^2(n^2-1)} .$$

Endlich erkennt man leicht, dass der Beitrag des bisher ausgeschlossenen Raumes innerhalb der Wirkungsflächen verschwindend ist. Wir haben also schlechthin

$$\overline{\Pi} = \frac{4\pi\mathfrak{P}}{\chi^2(n^2-1)}$$

und folglich gemäss (58)

$$\text{rot rot } \overline{\Pi} = \frac{4\pi n^2 \mathfrak{P}}{n^2-1} ,$$

in völliger Übereinstimmung mit dem Vektor $\mathfrak{D}$ (III: (35)).

§ 7. Die Energie des elektromagnetischen Feldes.

Nach Lorentz[1] können die Energieformeln

$$(59) \qquad U = \frac{\mathfrak{E} \times \mathfrak{D}}{8\pi} ; \quad T = \frac{\mathfrak{H} \times \mathfrak{H}}{8\pi} ,$$

etwa in der folgenden Art gewonnen werden.

[1] Vgl. H. A. Lorentz, Encykl. d. math. Wiss. Bd V 2. p. 242.

Wir fragen zuerst nach der *elektrischen* Energie U in einem Kügelchen S mit dem Radius R, das neben der Wellenlänge klein ist, aber doch viele Moleküle enthält. In jenem Kügelchen superponieren sich das homogene Feld $\mathfrak{E}'$ und die intramolekularen Felder, deren Gesamtkomponente in der $\mathfrak{P}$-Richtung $-\frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}S$ beträgt. Ausser der Energie dieser Felder kann sich noch Energie anderer Art in den Resonatoren vorfinden und im Wellenspiel mitwirken.

Der wellendynamisch wirksame Teil der Energie muss eine Funktion von $\mathfrak{E}'$ und $\mathfrak{P}$ sein. Wir berechnen zuerst die Energie des Feldes $\mathfrak{E}'$ in der Kugel und dann die Energie der Resonatoren.

Wir nehmen an, dass die Energie des Feldes $\mathfrak{E}'$ den Betrag

$$\frac{1}{8\pi}\mathfrak{E}' \times \mathfrak{E}' \tag{60}$$

pro Volumeneinheit habe, wenn das Feld allein für sich vorhanden ist. Infolge des gleichzeitigen Daseins des Feldes $-\frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$ wird jener Betrag um eine Grösse verringert, für die wir setzen

$$\frac{1}{4\pi}\left(\frac{4\pi}{3}\mathfrak{P} \times \mathfrak{E}'\right),$$

dabei offenbar an den Maxwellschen Ideenkreis anknüpfend. Die Energie des Feldes $\mathfrak{E}'$ innerhalb der Kugel wird folglich

$$A_1 = \frac{1}{8\pi}\mathfrak{E}' \times \left(\mathfrak{E}' - \frac{8\pi}{3}\mathfrak{P}\right).S.$$

Die Energievermehrung eines Moleküls während einer Vergrösserung des Kernabstandes berechnet sich sodann als das Produkt Kraft mal Weg

$$\mathfrak{E}' \times d\mathfrak{p} = \frac{\mathfrak{E}' \times \mathfrak{E}'}{H(\omega)}$$

und analog ist

$$\mathfrak{p} \times d\mathfrak{E}' = \frac{\mathfrak{E}' \times \mathfrak{E}'}{H(\omega)}.$$

Wir setzen demgemäss für die im Wellenvorgang betätigte Resonatorenenergie eines Moleküls

$$\frac{1}{2}\mathfrak{p} \times \mathfrak{E}'$$

und in der ganzen Kugel

$$\frac{1}{2}\mathfrak{P} \times \mathfrak{E}' \,.\, S.$$

Diese Energie verteilt sich über den ganzen Raum, auch ausserhalb der Kugel. Die Resonatoren müssen in der Tat während der Vergrösserung ihres Momentes von Null bis $\mathfrak{p}$ eine Energie entsenden, die zur Errichtung eines, den Momenten entsprechenden, elektrostatischen Feldes um die Kugel ausreichen muss, und die daher leicht zu berechnen ist. Dieser Teil der Energie muss in Abzug gebracht werden. Wir denken uns dabei die Momente sämtlicher Moleküle in dem Mittelpunkte vereinigt. Die Energie des elektrostatischen Feldes ist nun nach dem Ansatz (59)

$$\frac{1}{8\pi}\frac{1 + 3\cos^2\vartheta}{r^6} S^2\mathfrak{P}^2,$$

wo ϑ den Winkel zwischen $\mathfrak{P}$ und dem Fahrstrahl $\mathfrak{r}$ nach dem Aufpunkte bedeutet; und die Gesamtenergie ausserhalb S wird folglich

$$\frac{1}{8\pi}\int_R^\infty\int_0^\pi \frac{1 + 3\cos^2\vartheta}{r^6} S^2\mathfrak{P}^2 \,.\, 2\pi r^2 dr \sin\vartheta d\vartheta = \frac{S^2\mathfrak{P}^2}{3R^3} = \frac{4\pi}{9}\mathfrak{P}^2 S\,.$$

Die Energie der Resonatoren in der Kugel S lautet also

$$A_2 = \mathfrak{P} \times \left(\frac{1}{2}\mathfrak{E}' - \frac{4\pi}{9}\mathfrak{P}\right) S.$$

Die elektrische Energie U erhält somit den Ausdruck

$$U = \frac{A_1 + A_2}{S} = \frac{1}{8\pi}\left(\mathfrak{E}' - \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}\right) \times \left(\mathfrak{E}' + \frac{8\pi}{3}\mathfrak{P}\right) = \frac{\mathfrak{E} \times \mathfrak{D}}{8\pi},$$

wie es sein soll.

Jene Energie tritt, dem Obigen nach, als eine Summe aus elektrostatischer Energie und unbekannter Energie auf. Nichts verbietet, dass sie teilweise magnetisch ist. Wofern die von der Kraft $\mathfrak{E}'$ bewirkte Momentenvergrösserung $d\mathfrak{p}$ magnetische Felder erzeugt, muss dies sogar offenbar eintreffen, und eine Trennung der Wellenenergie in einen elektrischen und einen magnetischen Teil wäre von diesem Standpunkt aus unbegründet. Die sodann noch übrige magnetische Energie, d. h. der vom Lichtwellenfelde $\mathfrak{H}$ herrührende Teil, ergäbe sich darauf wie die Energie des Feldes $\mathfrak{E}'$. Man erhält schlechthin

$$T = \frac{\mathfrak{H} \times \mathfrak{H}}{8\pi}.$$

Zwecks nachträglich zu machender Anwendungen verweilen wir ein wenig bei den Energieverhältnisse *absorbierender Körper*.

Überall in den obigen Formeln müssen die Produkte als Produkte der reellen Teile der Faktoren aufgefasst werden. Wir setzen

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{D} \cos \omega t .$$

Wenn $n = \nu - i\varkappa$, bekommt man leicht den reellen Teil von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{D}$ in ν, $\varkappa$ und $\mathfrak{D}$ ausgedrückt. Wenn wir setzen

$$(61) \qquad \mathfrak{E} = \varepsilon \mathfrak{D} \cos (\omega t + \varphi_\varepsilon); \quad \mathfrak{D} = \delta \mathfrak{D} \cos (\omega t + \varphi_\delta);$$

so ergeben sich die Beziehungen

$$\varepsilon = \frac{4\pi}{\sqrt{(\nu^2 - \varkappa^2 - 1)^2 + 4\nu^2\varkappa^2}}; \quad \varphi_\varepsilon = \operatorname{arc\,tg} \frac{2\nu\varkappa}{\nu^2 - \varkappa^2 - 1};$$

$$\delta = \frac{4\pi(\nu^2 + \varkappa^2)}{\sqrt{(\nu^2 - \varkappa^2 - 1)^2 + 4\nu^2\varkappa^2}}; \quad \varphi_\delta = \operatorname{arc\,tg} \frac{2\nu\varkappa}{(\nu^2 + \varkappa^2)^2 - (\nu^2 - \varkappa^2)}.$$

Von diesen Gleichungen finden sich die ersten zwei in etwas verschiedener Gestalt auch in einer Arbeit von Goldhammer[1].

[1] D. A. Goldhammer, Dispersion und Absorption des Lichtes, p. 41. Leipzig, B. G. Teubner, 1913.

Der zeitliche Mittelwert von U wird gemäss den obigen Formeln

$$\overline{U} = \frac{\varepsilon\delta}{8\pi}\mathfrak{D}^2 \cdot \frac{\omega}{2\pi}\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \cos(\omega t + \varphi_\varepsilon)\cos(\omega t + \varphi_\delta)\,dt =$$

$$= \frac{\pi(\nu^2 - \varkappa^2)}{(\nu^2 - \varkappa^2 - 1)^2 + 4\nu^2\varkappa^2}\mathfrak{D}^2 .$$

Aus (57) ergibt sich in ganz gleichartiger Weise

$$\mathfrak{H} = \gamma\mathfrak{D}\cos(\omega t + \varphi_\gamma); \tag{62}$$

$$\gamma = 4\pi\sqrt{\frac{\nu^2 + \varkappa^2}{(\nu^2 - \varkappa^2 - 1)^2 + 4\nu^2\varkappa^2}}; \quad \varphi_\gamma = \operatorname{arc\,tg}\frac{\varkappa(\nu^2 + \varkappa^2 + 1)}{\nu(\nu^2 + \varkappa^2 - 1)};$$

und für die magnetische Feldenergie

$$\overline{T} = \frac{\gamma^2}{8\pi}\cdot\frac{1}{2}\mathfrak{D}^2 = \frac{\pi(\nu^2 + \varkappa^2)}{(\nu^2 - \varkappa^2 - 1)^2 + 4\nu^2\varkappa^2}\mathfrak{D}^2 .$$

Man erkennt, dass $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{D}$ sämtlich $\mathfrak{P}$ vorauseilen, und zwar $\mathfrak{E}$ am meisten, $\mathfrak{D}$ am wenigsten. Die Phasendifferenz φ_ε kann sogar unter Umständen $\frac{\pi}{2}$ übersteigen.

φ_γ ist das arithmetische Mittel von φ_ε und φ_δ, γ das geometrische Mittel von ε und δ, wie man auch aus den Maxwellschen Mediumgleichungen unmittelbar finden kann.

Die Gesamtenergie, $\overline{W}$, wird

$$\overline{W} = \frac{2\pi\nu^2}{(\nu^2 - \varkappa^2 - 1)^2 + 4\nu^2\varkappa^2}\mathfrak{D}^2, \tag{63}$$

oder wenn $\varkappa = 0$, also n reell:

$$\overline{W} = \frac{2\pi n^2}{(n^2 - 1)^2}\mathfrak{D}^2 . \tag{64}$$

Zu den angeführten Formeln fügen wir noch eine. Sie betrifft die Energie, die in einer absorbierenden Schicht der Welle

entzogen wird. Wir bedienen uns dabei des in III erwähnten Bildes. Wir nehmen also an, dass der Energiebetrag (63) von der Welle mit Phasengeschwindigkeit fortgeführt wird, wobei aber die Welle Energie an die Materie verliert, und die Amplitude sinkt. Alsdann finden wir für die absorbierte Energie, auf die Volumeneinheit reduziert

$$-\frac{c}{v}\frac{dW}{ds} = \frac{4\pi\omega\nu\varkappa}{(\nu^2 - \varkappa^2 - 1)^2 + 4\nu^2\varkappa^2}\mathfrak{D}^2, \tag{65}$$

wo s die Wellennormale bedeutet.

Gemäss dem Poyntingschen Satze ist die absorbierte Energie

$$\int \mathfrak{S}_n d\sigma; \quad \mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi}(\mathfrak{E}\wedge\mathfrak{H});$$

wo n die nach aussen weisende Normale ist und das Integral über die Grenzflächen des betreffenden Raumes erstreckt werden soll. Infolge (61) und (62) kommt dann

$$|\overline{\mathfrak{S}}| = \frac{c}{4\pi}\gamma\varepsilon\mathfrak{D}^2 \cdot \frac{1}{2}\cos(\varphi_\varepsilon - \varphi_\gamma)$$

und darauf von neuem der Ausdruck (65).

V. Einige Erscheinungen der klassischen Optik nach dem Ewald-Oseenschen Auslöschungssatze; Ausblick über Dielektriken im elektrostatischen Felde.

§ 1. Die Brechung des Lichtes.

Grundgleichungen gemäss III: § 2.

1. *Ansatz für die Phasenwelle*:

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{D} e^{i\omega t} = \mathfrak{D} e^{i(\omega t - n\chi \mathfrak{r} \times \mathfrak{s})}. \tag{1}$$

2. *Der Auslöschungssatz*:

$$\mathfrak{E}_0 = -\frac{1}{\chi^2(n^2-1)} \operatorname{rot}_M \operatorname{rot}_M \int_\Sigma \Big[\mathfrak{D} e^{-i\chi n \mathfrak{r} \times \mathfrak{s}} \frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu} \mathfrak{D} e^{-i\chi n \mathfrak{r} \times \mathfrak{s}} \Big] \frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r} d\sigma. \tag{2}$$

In (2) ist M ein beliebiger Punkt innerhalb des Mediums. Wenn $r\chi \gg 1$, ergibt sich daraus

$$\mathfrak{E}_0 = -\frac{1}{i\chi(n^2-1)} \operatorname{rot}_M \operatorname{rot}_M \mathfrak{D} \int_\Sigma \Big[\frac{dr}{d\nu} - n\mathfrak{s} \times \frac{d\mathfrak{x}}{d\nu} \Big] \frac{e^{i(\omega t - \chi(r + n\mathfrak{r} \times \mathfrak{s}))}}{r} d\sigma. \tag{3}$$

Bedeutet ζ den Winkel zwischen $\mathfrak{r}$ und der *inneren* Normale und β den Winkel zwischen $\mathfrak{s}$ und derselben Normale, so wird

$$\frac{dr}{d\nu} = -\cos\zeta; \quad \mathfrak{s} \times \frac{d\mathfrak{x}}{d\nu} = -\cos\beta.$$

Wir führen ferner einen Azimuthalwinkel φ ein, wie es die nebenstehende Figur veranschaulicht. Es ist alsdann nach dem Seitenkosinusgesetz

$$(4)\qquad \frac{\mathfrak{r}\times\mathfrak{z}}{r} = \cos\zeta\cos\beta + \sin\zeta\sin\beta\cos\varphi = -\frac{a}{r}\cos\beta + \frac{x}{r}\sin\beta.$$

Die Bedeutung von a und x geht aus der Figur hervor. Wird (4) in (3) substituiert, so kommt

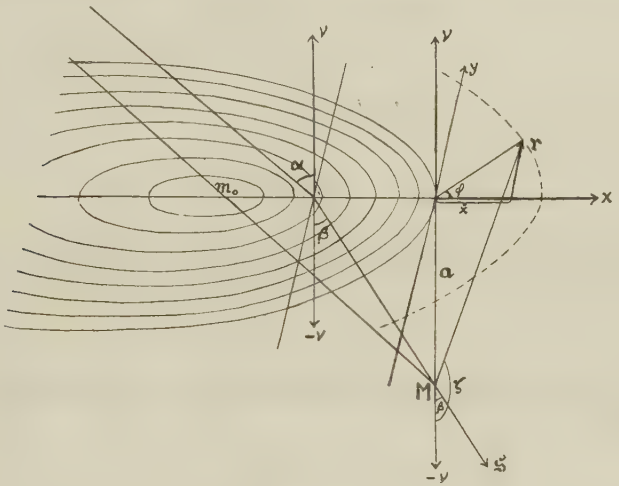

Fig. 3.

$$(5)\qquad \mathfrak{E}_0 = \frac{1}{i\chi(n^2-1)}\,\mathrm{rot}_M\,\mathrm{rot}_M\,\mathfrak{Q}\int_{\Sigma}\frac{\cos\zeta - n\cos\beta}{r}\,e^{i(\omega t-\chi k)}\,d\sigma,$$

wo

$$(6)\qquad k = r - na\cos\beta + nx\sin\beta.$$

Wenn k variiert, wird durch die Gleichung (6) eine Kurvenschar erzeugt, die aus gleichförmigen Ellipsen innerhalb einander besteht. In der Tat, aus jener Gleichung folgt

$$\frac{(x-m)^2}{p^2} + \frac{y^2}{q^2} = 1,$$

wo

$$m = -\frac{n\sin\beta(na\cos\beta + k)}{1 - n^2\sin^2\beta};$$

$$q^2 = (1 - n^2 \sin^2 \beta)p^2 = \frac{k^2 + 2kna \cos \beta + a^2(n^2 - 1)}{1 - n^2 \sin^2 \beta}.$$

Ein sehr grosser positiver Wert von k liefert also eine unendlich grosse Ellipse, deren Mittelpunkt im negativen Unendlichen liegt, und wenn k abnimmt, schrumpft jene Ellipse zusammen, unter gleichzeitiger Verschiebung ihres Mittelpunktes entlang der Abszissenachse, bis sie schliesslich in einem Grenzpunkte

$$m_0 = -a \frac{n \sin \beta}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \beta}}$$

schwindet. Der entsprechende Wert von k ist

$$k_0 = a(\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \beta} - n \cos \beta).$$

Wir bemerken nebenbei, dass wenn wir einen Winkel α durch die Beziehung

$$\sin \alpha = n \sin \beta$$

einführen, die letzten beiden Gleichungen kürzer geschrieben werden können

$$(7) \qquad \begin{cases} m_0 = -a \operatorname{tg} \alpha; \\ k_0 = a(\cos \alpha - n \cos \beta). \end{cases}$$

Die Integration über die Ebene Σ in der Gleichung (5) lenken wir in der Weise, dass wir zuerst k festhalten und über die Ellipse integrieren, dabei den Ort an der Ellipse mittels des Zentriwinkels w ausdrückend, und sodann k von k_0 in das positive Unendliche laufen lassen. Wir setzen ferner

$$g(k, w) = \frac{\cos \zeta - n \cos \beta}{r}$$

und bezeichnen das Flächenelement mit $f(k, w)\, dk\, dw$. Alsdann wird (5) lauten

$$(8) \quad \mathfrak{E}_0 = \frac{1}{i\chi(n^2 - 1)} \operatorname{rot}_M \operatorname{rot}_M \mathfrak{Q} \int_{k_0}^{\infty} e^{i(\omega t - \chi k)} dk \int_0^{2\pi} g(k, w) f(k, w)\, dw.$$

Nach dem ersten Mittelwertssatze ist

$$\int_0^{2\pi} g(k, w)\, f(k, w) dw = g(k, \omega) \int_0^{2\pi} f(k, w) dw,$$

wo ω ein gewisser, mit k veränderlicher Mittelwert von w ist:

$$g(k, \omega) = G(k),$$

und das Integral

$$\int_0^{2\pi} f(k, w) dw dk$$

bedeutet offenbar den Streifen zwischen zwei auf einander folgenden Ellipsen k und $k + dk$. Mithin:

$$\int_0^{2\pi} f(k, w) dw = \frac{d}{dk}(\pi pq) = 2\pi \frac{k + na \cos \beta}{\cos^3 \alpha} = F(k).$$

(8) erhält demnach den Ausdruck

$$\mathfrak{E}_0 = \frac{1}{i\chi(n^2 - 1)} \operatorname{rot}_M \operatorname{rot}_M \mathfrak{D} \int_{k_0}^{\infty} G(k) . F(k) e^{i(\omega t - \chi k)} dk.$$

$G(k)$ läuft hier von $-\frac{\cos \alpha}{a}(\cos \alpha + n \cos \beta)$ bis Null, $F(k)$ von $\frac{2\pi a}{\cos^2 \alpha}$ auf $+\infty$ und $G(k) . F(k)$ von

$$G(k_0) . F(k_0) = -2\pi \frac{\cos \alpha + n \cos \beta}{\cos \alpha}$$

bis zu einem endlichen Grenzwert.

Durch wiederholte partielle Integrationen kann dieses Integral nach der sehr kleinen Grösse $\frac{1}{\chi}$ entwickelt werden:

$$\int_{k_0}^{\infty} GFe^{i(\omega t-\chi k)}\,dk = -\frac{1}{i\chi}\left[GFe^{i(\omega t-\chi k)}\right]_{k_0}^{\infty} +$$

$$+\frac{1}{\chi^2}\left[\frac{dGF}{dk}\,e^{i(\omega t-\chi k)}\right]_{k_0}^{\infty}+\cdots$$

Die Entwickelung brechen wir mit dem ersten Gliede ab. Wir setzen obendrein

$$[G(k)F(k)e^{i(\omega t-\chi k)}]^{k=\infty}=0.$$

An und für sich wäre natürlich dieser Ausdruck unbestimmt; wenn wir ihn trotzdem gleich Null setzen, so hat das seinen Grund darin, dass die optischen Wellen in Wirklichkeit nicht unbeschränkt interferenzfähig sind, so dass der Beitrag der unendlichen Ferne sich jedenfalls der Beobachtung entziehen würde.

Wir erhalten also

$$\mathfrak{E}_0=\frac{2\pi}{\chi^2(n^2-1)}\,\frac{\cos\alpha+n\cos\beta}{\cos\alpha}\,\mathrm{rot}_M\,\mathrm{rot}_M\,\Sigma e^{i(\omega t-\chi a(\cos\alpha-n\cos\beta))}.$$

Hier verlegen wir endlich den Nullpunkt der Zeit, damit die Phase im Grenzpunkte m_0 gleich Null werde. Die Exponentialfunktion wird dann

$$e^{i\left(\omega t-\frac{\chi a}{\cos\alpha}\right)}=e^{i(\omega t-\chi r_0)},$$

wo r_0 der Abstand des Grenzpunktes m_0 von dem Aufpunkt M ist, und wir erhalten, alles zusammenfassend,

$$(9)\qquad \mathfrak{E}_0=\frac{2\pi}{\chi^2(n^2-1)}\,\frac{\sin(\alpha+\beta)}{\cos\alpha\,\sin\beta}\,\mathrm{rot}_M\,\mathrm{rot}_M\,\Sigma e^{i(\omega t-\chi r_0)}.$$

Damit die Welle $\mathfrak{E}_0$ mit (1) im Gleichgewicht stehe, muss sie folglich eine mit der Geschwindigkeit c fortschreitende Welle sein,

deren Fortpflanzungsrichtung gegen die Normale der Oberfläche gerade um den Winkel α geneigt ist. *Das Gesetz von Snellius ist somit erfüllt.*

Um die Intensitätsverhältnisse erörtern zu können, zerlegen wir die Resonatorenamplitude in zwei Komponenten: in eine senkrecht zur Einfallsebene liegende Komponente, deren Amplitude Q_s sei, und in eine in der Einfallsebene liegende Komponente, deren Amplitude Q_p sei.

Für die erstere ist

$$\mathrm{rot}_M \, \mathrm{rot}_M \, \mathfrak{Q}_s e^{i(\omega t - \chi r_0)} = \chi^2 Q_s e^{i(\omega t - \chi r_0)}$$

und für die letztere

$$\mathrm{rot}_M \, \mathrm{rot}_M \, \mathfrak{Q}_p e^{i(\omega t - \chi r_0)} = \chi^2 \sin (\mathfrak{Q}_p, \mathfrak{r}_0) Q_p e^{i(\omega t - \chi r_0)} =$$

$$= \chi^2 \cos (\alpha - \beta) Q_p e^{i(\omega t - \chi r_0)},$$

wobei wir voraussetzen, dass $\chi r_0 \gg 1$, und in der Schreibweise der rechten Glieder auf die Richtung der Schwingungen verzichten.

Gemäss (9) finden wir also

(9 a) $$E_s = \frac{2\pi}{n^2 - 1} \frac{\sin (\alpha + \beta)}{\cos \alpha \sin \beta} Q_s e^{i(\omega t - \chi r_0)};$$

(9 b) $$E_p = \frac{2\pi}{n^2 - 1} \frac{\sin (\alpha + \beta) \cos (\alpha - \beta)}{\cos \alpha \sin \beta} Q_p e^{i(\omega t - \chi r_0)};$$

Die elektrische Amplitude der Welle (1) ist aber gemäss IV: (52)

$$\frac{4\pi}{n^2 - 1} Q.$$

Man ersieht dann leicht, dass die Formeln (9 a) und (9 b) *sowohl in Bezug auf die Amplitude wie auf die Phase mit den Fresnelschen Formeln übereinstimmen.* Die Gleichung (2) leistet sonach dasselbe wie die Maxwellschen Grenzbedingungen.

Zum Schluss möchten wir noch beiläufig erwähnen, dass die obige Zonenkonstruktion fehlschlagen würde, wenn $n \sin \beta \geq 1$. Im Grenzfalle $n \sin \beta = 1$ arten die Ellipsen in Gerade aus, während

der Grenzpunkt m_0 ins Unendliche rückt; und wenn $n \sin \beta > 1$, sind die Kurven Hyperbeläste; in beiden Fällen verschwindet das Integral über Σ. Eine Welle (1) kann unter derartigen Umständen nicht mit einer homogenen Welle $\mathfrak{E}_0$ im Aussenraum in dynamischem Gleichgewicht stehen.

§ 2. Die Reflexion des Lichtes.

Das optische Feld im Aussenraum ist mit der Welle $\mathfrak{E}_0$ noch nicht erschöpft. Die Resonatoren im Inneren des Mediums entsenden nämlich, ausser der auslöschenden Strahlung und der zur Erhaltung der Welle (1) notwendigen Strahlung, noch den *reflektierten Strahl*.

Da die Kugel σ um den Aufpunkt für äussere Punkte in Fortfall kommt, so erhält dieser Strahl den Ausdruck

$$\mathfrak{E} = \frac{1}{\chi^2(n^2-1)} \operatorname{rot}_M \operatorname{rot}_M \int_\Sigma \left[\mathfrak{D} e^{-i\chi n \mathfrak{r} \times \mathfrak{s}} \frac{d}{d\nu} - \right.$$

$$\left. - \frac{d}{d\nu} \mathfrak{D} e^{-i\chi n \mathfrak{r} \times \mathfrak{s}} \right] \frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r} d\sigma,$$

und es kommt mit den gleichen Bezeichnungen wie in (5):

$$\mathfrak{E} = -\frac{1}{i\chi(n^2-1)} \operatorname{rot}_M \operatorname{rot}_M \mathfrak{D} \int_\Sigma \frac{\cos \zeta - n \cos \beta}{r} e^{i(\omega t - \chi k)} d\sigma,$$

wo

$$k = r + na \cos \beta + nx \sin \beta.$$

Hierin ist wieder a der Abstand des Punktes M von der Ebene Σ, oberhalb deren der Punkt jetzt liegt.

Das Integral wird ebenso wie (5) erledigt. Man findet

$$(10) \quad \mathfrak{E} = -\frac{2\pi}{\chi^2(n^2-1)} \frac{\sin(\alpha-\beta)}{\sin \beta \cos \alpha} \operatorname{rot}_M \operatorname{rot}_M \mathfrak{D} e^{i(\omega t - \chi a(n \cos \beta + \cos \alpha))} =$$

$$= -\frac{2\pi}{\chi^2(n^2-1)} \frac{\sin(\alpha-\beta)}{\sin \beta \cos \alpha} \operatorname{rot}_M \operatorname{rot}_M \mathfrak{D} e^{i(\omega t - \chi r_0)}.$$

Wir erhalten also wieder eine Welle, die vom Grenzpunkte $m_0 = -a \operatorname{tg} \alpha$ nach M mit der Geschwindigkeit c fortschreitet. Wegen der neuen Lage des Punktes M ist der Lichtpfad jedoch *das Spiegelbild* des vorher betrachteten Lichtweges.

Für die Amplitude des reflektierten Strahles finden wir: wenn $\mathfrak{D}$ gegen die Einfallsebene senkrecht ist:

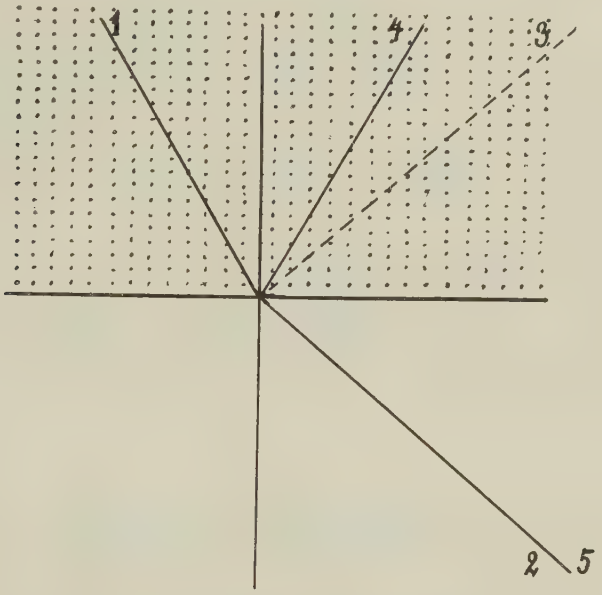

Fig. 4.

$$\frac{4\pi Q_s}{n^2 - 1} \cdot \frac{1}{2} \frac{\sin (\alpha - \beta)}{\sin \beta \cos \alpha};$$

und wenn $\mathfrak{D}$ in der Einfallsebene liegt:

$$\frac{4\pi Q_p}{n^2 - 1} \cdot \frac{1}{2} \frac{\sin (\alpha - \beta) \cos (\alpha + \beta)}{\sin \beta \cos \alpha}.$$

Beide Ausdrücke stimmen mit den Ergebnissen der Fresnelschen Formeln vollständig überein.

Endlich ist auch die Phase in (10) richtig angegeben.

Die Reflexion bei dem *Austritt* einer Welle in den optisch leeren Raum lässt sich in gleichartiger Weise ermitteln. Wir nehmen wiederum an, dass die Phasenwelle (1) sich innerhalb des Mediums ausbreitet, welches jedoch jetzt den oberen Halbraum erfüllen soll. Dann wird im Aussenraum eine Welle 2 (Fig. 4) bewirkt, deren Amplitude die nämliche Funktion von Ω ist wie oben die Amplitude der Welle $\mathfrak{E}_0$; Gl. (9). Ausserdem würde aber innerhalb des Mediums eine Welle 3 erzeugt werden, die den *Vakuumgleichungen* gehorchen sollte. Eine derartige Welle erregt jedoch eine neue Polarisationswelle im Medium, vermöge deren sie selbst ausgelöscht wird. Ebenso wie im § 1, nur in umgekehrter Ordnung, lässt sich die neue Welle berechnen. Man findet, dass sie gerade *die reflektierte Polarisationswelle* 4 ist. Die reflektierte Welle soll sonach erstens die unmögliche Welle 3 kompensieren; zweitens aber bewirkt sie eine Welle 5 im Aussenraum, die sich der Welle 2 überlagert und sie zum Teil aufhebt, so dass die beobachtete, »durch Reflexion geschwächte» Welle sich richtig einstellt. Wir verzichten indessen auf die diesbezüglichen mathematischen Einzelheiten.

§ 3. Die Beugung des Lichtes.

Die Oberseite einer dielektrischen Lamelle falle mit der Halbebene ($x > 0$; $z = 0$) zusammen. Ihre Dicke sei d. Ein paralleller Lichtbündel treffe die Lamelle senkrecht von oben. Wir suchen das optische Feld in einem Punkt M in der Ebene $z = -h$ unterhalb der Lamelle.

Das Feld ist

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \mathrm{rot}_M \, \mathrm{rot}_M \int_S \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} \, dS,$$

wo das Integral über das ganze Lamellenvolumen vollstreckt werden soll. Die gleiche Methode wie bisher befolgend, erhalten wir daraus

$$(11) \qquad \mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \frac{1}{\chi^2(n^2-1)} \operatorname{rot}_M \operatorname{rot}_M \int_{\Sigma} \left[\mathfrak{Q} e^{i\chi n z} \frac{d}{d\nu} - \right.$$

$$\left. - \frac{d}{d\nu} \mathfrak{Q} e^{i\chi n z} \right] \frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r} \, d\sigma,$$

worin wir für die Phasenwelle in der Lamelle

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{Q} e^{i(\omega t + n\chi z)}$$

gesetzt haben und somit von der inneren Reflexion absehen. Das Oberflächenintegral ist über die ganze Oberfläche der Lamelle zu vollziehen, mithin 1.) über die Halbebene $\Sigma_1 = (x > 0;\ z = 0)$; 2.) über die Halbebene $\Sigma_2 = (x > 0;\ z = -d)$; 3.) über einen Streifen von der Breite d am Rande der Lamelle. Wir vernachlässigen den Beitrag des schmalen Streifens und bekommen folglich

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \frac{1}{i\chi(n^2-1)} \operatorname{rot}_M \operatorname{rot}_M \mathfrak{Q} \left\{ \int_{\Sigma_1} \left(\frac{dr}{dz} + n \right) \frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r} \, d\sigma - \right.$$

$$\left. - \int_{\Sigma_2} \left(\frac{dr}{dz} + n \right) \frac{e^{i(\omega t - \chi(r + nd))}}{r} \, d\sigma \right\}.$$

Wenn M um sehr viele Wellenlängen von der Lamelle entfernt ist, können wir das Resultat der Rotationen in genügender Annäherung durch die Formel

$$\operatorname{rot}_M \operatorname{rot}_M \mathfrak{Q} \int_{\Sigma_1} \left(\frac{dr}{dz} + n \right) \frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r} \, d\sigma =$$

$$= \chi^2 \int_{\Sigma_1} \left(\frac{dr}{dz} + n \right) \left(\mathfrak{Q} - \frac{\mathfrak{r}}{r^2} (\mathfrak{r} \times \mathfrak{Q}) \right) \frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r} \, d\sigma$$

angeben. Wir setzen zudem [1] $\frac{dr}{dz} = 1$; $\mathfrak{r} \times \mathfrak{Q} = 0$; und im Nenner $r = h$, und erhalten sodann

[1] P. Drude, Lehrbuch der Optik, 3. Aufl. p. 182.

$$(12)\quad \mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 - \frac{i\chi\mathfrak{D}}{h(n-1)}\left\{\int_{\Sigma_1} e^{i(\omega t-\chi r)}\,d\sigma - e^{-i\chi nd}\int_{\Sigma_2} e^{i(\omega t-\chi r)}\,d\sigma\right\}.$$

Die Integrale sind ersichtlich von dem bekannten Beugungstypus, wie er in der älteren Beugungstheorie zum Vorschein kommt. Wenn die Dicke der Lamelle so gross ist, dass das durch die Lamelle gegangene Licht nicht mit dem am Rande vorübergegangenen zu interferieren vermag, superponieren sich die Intensitäten der Beugungssysteme

$$(13)\qquad \mathfrak{E}_0 - \frac{i\chi\mathfrak{D}}{(n-1)h}\int_0^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega t-\chi r)}\,dxdy; \quad z = 0;$$

und

$$(14)\qquad \frac{i\chi\mathfrak{D}}{(n-1)h}\,e^{-i\chi nd}\int_0^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega t-\chi r)}\,dxdy; \quad z = -d;$$

schlechthin. Wenn M im »Lichtraum» liegt ($x_M < 0$) ergibt (13) dieselben Interferenzen wie im Lichtraum hinter einem undurchsichtigen Schirme am Orte der Lamelle, und (14) dieselben Interferenzen wie im Schattenraum. Wenn M im »Schattenraum» liegt ($x_M > 0$), vertauschen (13) und (14) nur ihre Rollen; denn nach § 1 ist $\mathfrak{E}_0$ durch ein Flächenintegral vom Typus (11) über die ganze Ebene $z = 0$ darstellbar, so dass man statt (13)

$$\frac{i\chi\mathfrak{D}}{(n-1)h}\int_{-\infty}^{0}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega t-\chi r)}\,dxdy; \quad z = 0;$$

schreiben kann, und ebenso statt (14)

$$\mathfrak{E}_0 e^{-i\chi(n-1)d} - \frac{i\chi\mathfrak{D}}{(n-1)h}\,e^{-i\chi nd}\int_{-\infty}^{0}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega t-\chi r)}\,dxdy; \quad z = -d;$$

Man erhält somit an der Lichtgrenze beiderseits die bekannten Grimaldischen Beugungsfransen.

Wenn d hingegen so klein ist, dass (13) und (14) interferenzfähig sind, entsteht ein ganz anderartiges Interferenzphänomen. Es besteht dann zwischen dem Integrale über Σ_2 und dem Integrale über Σ_1 die Beziehung

$$e^{-i\chi nd}\int_{\Sigma_2} e^{i(\omega t-\chi r)}\,d\sigma = e^{-i\chi(n-1)d}\int_{\Sigma_1} e^{i(\omega t-\chi r)}\,d\sigma,$$

und man bekommt aus (12)

$$(15)\qquad \mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 - \frac{i\chi\mathfrak{Q}}{(n-1)h}\left(1-e^{-i\chi(n-1)d}\right)\int_{\Sigma_1} e^{i(\omega t-\chi r)}\,d\sigma.$$

Die Helligkeit der erzeugten Fransen beruht nach dieser Formel auf der Dicke und dem Brechungsindex des Häutchens. Wenn d wächst, verschwinden die Streifen allemal, wenn

$$\chi(n-1)d = 2\pi k; \qquad (k = \text{eine ganze Zahl})$$

d. h. wenn der Gangunterschied zwischen den Wellen an beiden Seiten der Lichtgrenze eine ganze Wellenlänge ist.

Die Gleichung (15) kann auch in folgender Gestalt geschrieben werden

$$\mathfrak{E} = \frac{i\chi\mathfrak{Q}}{(n-1)h}\left\{\int_{-\infty}^{0}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega t-\chi r)}\,dxdy + \int_{0}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega t-\chi(n-1)d-\chi r)}\,dxdy\right\}.$$

In dieser Form entspringt das Problem, wenn man vom Bilde der älteren Beugungstheorie ausgeht und demgemäss eine Wellenfront betrachtet, die an einer Geraden eine Diskontinuität der Phase aufweist. Von diesem Standpunkte ist das Problem bereits 1869 von Jochmann[1] behandelt worden anlässlich einiger Beobachtungen über Beugungserscheinungen bei Reflexion im Innern eines Glasprismas, dessen Hypotenuse zur Hälfte versilbert ist. Er bespricht in diesem Zusammenhange auch kurz die Beugung an Lamellen und findet befriedigende Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Leider sind, wie es scheint, Beobachtungen über lamellare Beugung seit Quincke nie veröffentlicht worden. Mangels quantitativer

[1] E. Jochmann, Pogg. Ann. **136**. p. 561. 1869.

Messungen können wir daher auch heutiges Tages nicht den Vergleich weiter treiben als damals. Wir begnügen aus darum vorläufig mit der herbeigeführten Erneuerung *des physikalischen Bildes* im molekularen Sinne, obgleich es möglich scheint, eine exaktere Theorie unter Vermeidung der obigen Vernachlässigungen zu entwickeln.

§ 4. Das elektrostatische Feld.

Grundgleichung nach III: § 2

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{E}_0 + \operatorname{grad}_M \int_S \mathfrak{P} \times \operatorname{grad}_M \frac{1}{r} dS . \tag{16}$$

Das Integral rechts in (16) lässt sich mittels des Gausschen Satzes in zwei Flächenintegrale verwandeln

$$\int_S \mathfrak{P} \times \operatorname{grad}_M \frac{1}{r}\, dS = -\int_\Sigma \frac{\mathfrak{P} \times \nu}{r}\, d\Sigma - \int_\sigma \frac{\mathfrak{P} \times \nu}{r}\, d\sigma , \tag{17}$$

wo Σ, wie bisher, die äussere Begrenzungsfläche des Dielektrikums und σ die Wirkungsfläche ist. ν bezeichnet die Einheitsnormale nach aussen vom Volumen S.

Es ist natürlicherweise nicht unbedingt nötig, dass die Wirkungsfläche eines Moleküls im elektrostatischen Felde unverändert bleibe. Die von einem Molekül stammenden Kräfte erleiden notwendig schon durch das hinzutretende Moment des polarisierten Moleküls eine Veränderung. Sollten die Versuche, eine Erscheinung wie die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante durch feste Dipole nach Debye zu erklären, fehlschlagen — und es sind Anzeichen für eine solche Möglichkeit vorhanden[1] — so wäre vielleicht dieser Punkt einer erneuerten Prüfung wert. Wir sehen jedoch gegenwärtig von dieser Deformation der Wirkungsfläche gänzlich ab.

Wenn man auf eine unendliche ebene Schicht spezialisiert und $\mathfrak{P}$ senkrecht auf den Berandungsebenen annimmt, so findet man leicht für das Integral über die Berandung

[1] H. Riegger, Ann. d. Phys. **59**. p. 759. 1919.

$$(18) \qquad -\operatorname{grad}_M \int_{\Sigma} \frac{\mathfrak{P} \times \nu}{r}\, d\Sigma = -4\pi\mathfrak{P}$$

und folglich gemäss (16) und (17)

$$(19) \qquad \mathfrak{E}' = \mathfrak{E} - \operatorname{grad}_M \int_{\sigma} \frac{\mathfrak{P} \times \nu}{r}\, d\sigma,$$

wenn

$$(20) \qquad \mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 - 4\pi\mathfrak{P}$$

gesetzt wird. Ist σ eine Kugel, erhalten wir des Weiteren

$$-\operatorname{grad}_M \int_{\sigma} \frac{\mathfrak{P} \times \nu}{r}\, d\sigma = \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}.$$

Alsdann kommt

$$(21) \qquad \mathfrak{E}' = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$$

Diese Gleichung stimmt mit III: (27) überein; man erkennt leicht, dass $\mathfrak{E}$ dann auch hier die durchschnittliche elektrische Kraft sein muss.

Um weiter zu gelangen, müssen wir die Dielektrizitätskonstante ε mit $\mathfrak{E}_0$ und $\mathfrak{P}$ in Beziehung bringen.

Zu dem Ende denken wir uns die Kraft $\mathfrak{E}_0$ von zwei geladenen Kondensatorplatten bewirkt, die an unserer Schicht anliegen. Die Potentialdifferenz der beiden (um d entfernten) Platten wäre dann $\mathfrak{E}_0 d$, wenn kein Dielektrikum dazwischen wäre, ist aber ε mal kleiner, wenn ein Dielektrikum von der Dielektrizitätskonstante ε den Zwischenraum ausfüllt, und dies gibt gerade die Definition der Dielektrizitätskonstante im Sinne der Experimentaltechnik ab. Die Differenz,

$$\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)\mathfrak{E}_0 d,$$

muss die Differenz des Potentials der polarisierten Schicht an zwei Punkten M_1 und M_2, je an einer der beiden Grenzebenen, sein.

$$\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)\mathfrak{E}_0 d = -\int_S \mathfrak{P} \times \operatorname{grad}\frac{1}{r_1}\, dS + \int_S \mathfrak{P} \times \operatorname{grad}\frac{1}{r_2}\, dS,$$

wo r_1 und r_2 den Abstand von M_1 bzw. M_2 nach dS bedeutet. Wenn die Integrationen vollführt werden, ergibt sich die Gleichung

$$\mathfrak{E}_0 = \frac{4\pi\varepsilon}{\varepsilon - 1}\,\mathfrak{P}, \tag{22}$$

welche auch durch einen Limesübergang aus (2) gewonnen werden kann.

Aus (20) und (21) folgern wir jetzt zum Schluss

$$\mathfrak{E}' = \frac{4\pi}{3}\frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon - 1}\,\mathfrak{P}, \tag{23}$$

in voller Übereinstimmung mit dem entsprechenden Ergebnis in der Theorie der optischen Wellen.

VI. Die diffuse Zerstreuung des Lichtes.

§ 1. Die Amplitude des Opaleszenzfeldes.

Grundgleichungen nach III: § 3.

1. Ansatz über die Dichteverteilung im Gase:

$$(1)\quad N = N_0\left(1 + \sum_{-\infty}^{+\infty}{}^{(m)}\sum_{-\infty}^{+\infty}{}^{(n)}\sum_{-\infty}^{+\infty}{}^{(p)} B_{mnp} e^{i\frac{\pi}{L}(mx+ny+pz)}\right);\quad B_{\pm m,\pm n,\pm p} = B_{mnp}\,.$$

2. Ansatz über die Polarisation:

$$(2)\qquad N_0\mathfrak{p} = \mathfrak{D}e^{i(\omega t - n_0 \chi x)}\,;$$

$$(3)\qquad n_0 = \nu - i\varkappa\,;$$

$$(4)\qquad \mathfrak{D} = \text{ein konstanter Vektor.}$$

3. Ansatz über das Opaleszenzfeld:

$$(5)\qquad \mathfrak{E} = \mathrm{rot}_M \mathrm{rot}_M \int_W \frac{\mathfrak{p}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} N dS\,,$$

wo der Integrationsbereich W der ganze Würfel ist.

Aus diesen Gleichungen folgt unmittelbar

$$\mathfrak{E} = \mathrm{rot}_M \mathrm{rot}_M \int_W \frac{\mathfrak{D}}{r} e^{i(\omega t - \chi(n_0 x + r))}\left(1 + \sum_m \sum_n \sum_p B_{mnp} e^{i\frac{\pi}{L}(mx+ny+pz)}\right) dS\,.$$

Wie ich an anderem Orte[1] in nahem Anschluss an Einstein dargelegt habe, sind die statistischen Mittelwerte der B:

[1] H. R. Lundblad, Ann. d. Phys. **57**. p. 588. 1918.

(6) $$\overline{B_{mnp}} = 0$$

und

(7) $$\overline{B^2_{mnp}} = \frac{1}{8NL^3}.$$

Wir setzen jetzt:

(8) $$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_1 + \sum_{m\ n\ p}\sum\sum B_{mnp}\mathfrak{E}_2(m, n, p),$$

worin $\mathfrak{E}_1$ von den B unabhängig ist und das Aussenfeld eines »homogenen» Würfels darstellt, und

$$\mathfrak{E}_2(m, n, p) = \mathrm{rot}_M \mathrm{rot}_M \int_W \frac{\mathfrak{D}}{r} e^{i(\omega t - \chi(n_0 x + r))} \cdot e^{i\frac{\pi}{L}(mx + ny + pz)}\, dS.$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise führen wir ferner einen Hilfsvektor ein

(9) $$\chi\mathfrak{A} = \mathfrak{i}\left(\chi n_0 - \frac{\pi m}{L}\right) - \mathfrak{j}\frac{\pi n}{L} - \mathfrak{k}\frac{\pi p}{L},$$

und bezeichnen den Vektor vom Ursprung nach dem Aufpunkte (x, y, z) mit $\mathfrak{R}$:

(10) $$\mathfrak{E}_2(m, n, p) = \mathrm{rot}_M \mathrm{rot}_M \int_W \frac{\mathfrak{D}}{r} e^{i[\omega t - \chi(\mathfrak{A}\times\mathfrak{R} + r)]}\, dS.$$

Vermöge des Greenschen Satzes wandeln wir das Volumintegral in ein Flächenintegral über die Oberfläche F des Würfels um. Wir haben zunächst

$$\Delta_M \frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r} = -\chi^2 \frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r};$$

$$\Delta_M e^{-i\chi\mathfrak{A}\times\mathfrak{R}} = -A^2\chi^2 e^{-i\chi\mathfrak{A}\times\mathfrak{R}};$$

wo, wie üblich

$$A^2 = \mathfrak{A}^2_x + \mathfrak{A}^2_y + \mathfrak{A}^2_z.$$

Wenn wir für das Integral die Bezeichnung J verwenden, ergibt sich folglich

$$\chi^2 (A^2 - 1) J = \int_W \mathfrak{S} \left[e^{-i\chi \mathfrak{A} \times \mathfrak{R}} \cdot \Delta_M \frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r} - \right.$$

$$\left. - \Delta_M e^{-i\chi \mathfrak{A} \times \mathfrak{R}} \cdot \frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r} \right] dS$$

oder vermittelst des Greenschen Satzes:

$$\chi^2 (A^2 - 1) J = \int_F \mathfrak{S} \left[e^{-i\chi \mathfrak{A} \times \mathfrak{R}} \frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu} e^{-i\chi \mathfrak{A} \times \mathfrak{R}} \right] \frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r} d\sigma$$

Das Feld $\mathfrak{E}_2$ wird demnach lauten

$$\mathfrak{E}_2 (m, n, p) = \frac{1}{\chi^2 (A^2 - 1)} \int_F \mathrm{rot}_M \mathrm{rot}_M \left[\mathfrak{S} e^{-i\chi \mathfrak{A} \times \mathfrak{R}} \frac{d}{d\nu} - \right.$$

$$\left. - \frac{d}{d\nu} \mathfrak{S} e^{-i\chi \mathfrak{A} \times \mathfrak{R}} \right] \frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r} d\sigma$$

Das ν in den beiden letzten Formeln ist, wie bisher, die Normale nach aussen.

Die Rotationen können leicht bewerkstelligt werden, und man erhält $\mathfrak{E}_2$ als eine Summe von Gliedern, die im Nenner r in verschiedenen Potenzen enthalten. Wenn r sehr gross ist, können wir die Glieder, die mit r^{-2} oder noch schneller abnehmen, nach Gutachten fortlassen oder mitnehmen. Wir erhalten demgemäss angenähert

$$\mathfrak{E}_2 = \frac{1}{A^2 - 1} \cdot \frac{(\mathfrak{r}_0 \wedge \mathfrak{S}) \wedge \mathfrak{r}_0}{\mathfrak{r}_0^2} \int_F \left[e^{-i\chi \mathfrak{A} \times \mathfrak{R}} \frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu} e^{-i\chi \mathfrak{A} \times \mathfrak{R}} \right] \frac{e^{i(\omega t - \chi r)}}{r} d\sigma ,$$

wo $\mathfrak{r}_0$ der Vektor vom Ursprung nach M ist, oder noch, wiederum unter Weglassen eines verschwindenden Gliedes,

$$(11)\qquad \mathfrak{E}_2(m,n,p) = -\frac{i\chi}{A^2-1}\frac{(\mathfrak{r}_0\wedge\mathfrak{Q})\wedge\mathfrak{r}_0}{r_0^2}\int_F\Big[\frac{d\mathfrak{r}}{d\nu} - \mathfrak{A}\times\frac{d\mathfrak{R}}{d\nu}\Big]e^{-i\chi\mathfrak{A}\times\mathfrak{R}}\frac{e^{i(\omega t-\chi r)}}{r}\,d\sigma$$

Das Integral über die Würfelfläche lässt sich ohne Schwierigkeit erledigen. Man findet für sehr entferntes M den Ausdruck

$$(12)\qquad (A^2-1)\,i\chi L^3\frac{e^{i(\omega t-\chi r_0)}}{r_0}\frac{\sin\xi_m}{\xi_m}\cdot\frac{\sin\eta_n}{\eta_n}\cdot\frac{\sin\zeta_p}{\zeta_p}e^{-i(\xi_m+\eta_n+\zeta_p)}.$$

Hier haben wir der Kürze halber gesetzt

$$(13)\qquad \xi_m = \frac{L\chi}{2}(\mathfrak{A}_x-\alpha);\ \eta_n = \frac{L\chi}{2}(\mathfrak{A}_y-\beta);\ \zeta_p = \frac{L\chi}{2}(\mathfrak{A}_z-\gamma);$$

wo α, β, γ die Richtungskosinusse von $\mathfrak{r}_0$ sind. η_n und ζ_p sind immer reell; ξ_m wird dagegen mit dem Brechungsindex komplex.

Wenn wir zur Abkürzung setzen

$$(14)\qquad \begin{cases} \mathfrak{C} = \dfrac{\chi^2L^3}{r_0}\cdot\dfrac{(\mathfrak{r}_0\wedge\mathfrak{Q})\wedge\mathfrak{r}_0}{r_0^2}; \\ \delta_{mnp} = \chi r_0 + (\xi_m+\eta_n+\zeta_p); \\ P_{mnp} = \dfrac{\sin\xi_m}{\xi_m}\cdot\dfrac{\sin\eta_n}{\eta_n}\cdot\dfrac{\sin\zeta_p}{\zeta_p}; \end{cases}$$

lautet somit $\mathfrak{E}_2$:

$$\mathfrak{E}_2 = \mathfrak{C}P_{mnp}e^{i(\omega t-\delta_{mnp})}.$$

Die zu ermittelnde zufällige Feldstärke im Punkte M wird also nach (8)

$$(15)\qquad \mathfrak{E} = \mathfrak{E}_1 + \mathfrak{C}\sum_m\sum_n\sum_p B_{mnp}P_{mnp}e^{i(\omega t-\delta_{mnp})}.$$

§ 2. Die Intensität des zerstreuten Lichtes.

Unser Ziel ist indessen die mittlere Intensität, nicht die zufällige Amplitude. Diese Aufgabe macht zwei Mittelungen notwendig, über die Zeit und über die unablässig schwankenden Parameter B_{mnp}.

Um die Mittelung *über die Zeit* zu erzielen, soll nun (15) mit der zu ihr konjugierten komplexen Grösse multipliziert werden und, weil es sich um harmonische Schwingungen handelt, zudem mit dem Faktor $^1/_2$.

Es erhellt, dass das Ergebnis der Multiplikation einen Teil enthalten muss, welcher von den B unabhängig ist, einen, der die B nur einfach enthält, und endlich einen, der sie in Produkten von je zweien, wie $B_{mnp} B_{m'n'p'}$, enthält.

Ersteres Glied stellt den trivialen Fall des optisch homogenen Körpers dar und wird als uninteressant fortgelassen; das zweite Glied verschwindet wegen (6) bei den Mittelungen über B; das dritte endlich soll die Zerstreuung ergeben.

Wenn der Brechungsindex reell ist, sind sowohl P_{mnp} wie auch δ_{mnp} reelle Grössen. Wenn aber der Brechungsindex komplex ist, $n_0 = \nu - i\varkappa$, wird ξ_m

$$\xi_m = \xi'_m - i\xi''_m , \tag{16}$$

wo

$$\xi'_m = \frac{L\chi}{2}(\nu - \alpha) - m \cdot \frac{\pi}{2} \tag{17}$$

und

$$\xi''_m = \frac{L\chi\varkappa}{2} . \tag{18}$$

Dann wird offenbar P_{mnp} komplex, und auch δ_{mnp} bekommt einen imaginären Teil, der mit demjenigen der Grösse ξ_m identisch ist. Wenn wir unter P^* die konjugierte Grösse von P verstehen, erhalten wir also

$$\frac{\mathfrak{G}^2}{2} \sum_{m\,n\,p\,m'\,n'\,p'} \sum\sum\sum\sum\sum\sum B_{mnp} B_{m'n'p'} P_{mnp} P^*_{m'n'p'} e^{-L\chi\varkappa} , \tag{19}$$

wo m, n, p, m', n' und p' voneinander unabhängig die ganze Reihe der positiven und negativen ganzen Zahlen darstellen.

Bei der Mittelung *über die* B fallen hier sehr viele Glieder fort. Denn im allgemeinen variieren die B voneinander unabhängig, so dass

$$\overline{B_{mnp}\overline{B_{m'n'p'}}} = 0.$$

Allemal aber, wenn die Elemente m und m', n und n', p und p' dem absoluten Betrage nach paarweise gleich sind, erhalten wir gemäss (7)

$$\overline{B_{mnp}B_{m'n'p'}} = \frac{1}{8NL^3}.$$

Wir bekommen sonach aus (19)

$$\frac{\mathfrak{S}^2}{16NL^3} e^{-L\chi\varkappa} \sum_{m} \dots \sum_{p'} P_{mnp} P^*_{m'n'p'}, \tag{20}$$

wo die Indizes die Bedingungen

$$|m| = |m'|, \; |n| = |n'|, \; |p| = |p'|$$

erfüllen sollen.

P_{mnp} ist nach (14) ein Produkt aus drei Faktoren, von denen jeder nur von einem der Indizes m, n und p abhängig ist. Wenn wir anfänglich etwa n, p, n' und p' festhalten, brauchen wir darum, um die beiden Summationen über m und m' zu erledigen, nur die Summe

$$S_m = \sum\nolimits^{(m)} \left(\frac{\sin \xi_m}{\xi_m} \cdot \frac{\sin \xi^*_m}{\xi^*_m} + \frac{\sin \xi_m}{\xi_m} \cdot \frac{\sin \xi^*_{-m}}{\xi^*_{-m}} \right)$$

zu berechnen.

Nach (16), (17) und (18) ist

$$\xi_m = \frac{L\chi}{2}(\nu - \alpha) - m \cdot \frac{\pi}{2} - i \frac{L\chi\varkappa}{2}.$$

Da χ sehr gross ist, muss $\frac{\sin \xi_m}{\xi_m}$ im allgemeinen sehr klein sein. Nur für einen gewissen grossen positiven Wert von m wird jener Quotient beträchtlich, und in derselben Weise $\frac{\sin \xi_{-m}}{\xi_{-m}}$ nur für einen gewissen grossen negativen. Das zweite Glied in S kommt deshalb gegen das erste nicht in Betracht, und man erhält hinlänglich genau

$$S_m = \sum_m \frac{\sin \xi_m}{\xi_m} \cdot \frac{\sin \xi^*_m}{\xi^*_m} .$$

Dieser Ausdruck schreibt sich, wenn wir die Zerlegung (16) explizite einführen

$$S_m = \sum_m \frac{\cos \text{hyp}\, 2\xi''_m - \cos 2\xi'_m}{2\,(\xi'^2_m + \xi''^2_m)} .$$

Gemäss (18) ist ξ'' von m unabhängig, kann sonach vor das Summationszeichen gesetzt werden, und ξ'_m kann kürzer

$$-\frac{\pi}{2}(m - \varphi)$$

geschrieben werden, wo

$$\varphi = \frac{L\chi}{\pi}(\nu - \alpha) .$$

Indem wir dies einführen, ergibt sich:

$$(21) \qquad S_m = \frac{2}{\pi^2} \cos \text{hyp}\, 2\xi'' \sum_m \frac{1}{(m - \varphi)^2 + \frac{4}{\pi^2}\xi''^2} -$$

$$- \frac{2}{\pi^2} \cos \pi\varphi \sum_m \frac{(-1)^m}{(m - \varphi)^2 + \frac{4}{\pi^2}\xi''^2} ,$$

in welchem Ausdrucke jetzt lauter reelle Funktionen stehen.

Um die erste Summe aufzufinden, betrachten wir, eine bekannte Summationsmethode[1] verwendend, die komplexe Funktion

$$f(z) = \frac{\pi \cot \pi z}{(z-a)^2 + b^2},$$

wo a und b reelle Konstanten seien. Für diese Funktion ist jede ganze Zahl m ein einfacher Pol mit dem Residuum

$$\frac{1}{(m-a)^2 + b^2}.$$

Überdies sind noch die beiden Pole $a \pm ib$ vorhanden, die aus den Nullstellen des Nenners hervorgegangen sind, und deren Residuen sind

$$\frac{\pi \cot \pi (a+ib)}{2ib} \text{ bzw. } -\frac{\pi \cot \pi (a-ib)}{2ib}$$

Das Integral

$$\int_C f(z)dz$$

werde nun über einen Vollkreis C erstreckt, dessen Mittelpunkt mit dem Anfangspunkte zusammenfällt und dessen Radius $m - \frac{1}{2}$ ist. An dieser Kreislinie ist der Modul $|\cot \pi z|$ endlich, und der rationelle Teil der Funktion $f(z)$ hat für $|z| = \infty$ eine Nullstelle zweiter Ordnung. Vorausgesetzt, dass wir m gross genug wählen, wird somit der Modul des Integrals unterhalb jeder endlichen Grenze hinabsinken. Das integrale Residuum ist demgemäss auch gleich Null, wenn m ins Unendliche rückt. Wir erhalten mithin

$$\sum_{-\infty}^{+\infty}{}^{(m)} \frac{1}{(m-a)^2 + b^2} + \frac{\pi}{2ib} (\cot \pi (a+ib) - \cot \pi (a-ib) = 0.$$

[1] E. Lindelöf, Le calcul des résidus, p. 52. Paris 1905.

Nach Vereinfachung dieses Ausdruckes wird endlich erhalten

$$(22) \qquad \sum_{-\infty}^{+\infty}{}^{(m)} \frac{1}{(m-a)^2+b^2} = \frac{\pi}{b} \frac{\sin \text{hyp } 2\pi b}{\cos \text{hyp } 2\pi b - \cos 2\pi a}.$$

Die Summe

$$\sum_{-\infty}^{+\infty}{}^{(m)} \frac{(-1)^m}{(m-a)^2+b^2},$$

lässt sich ebenso aus der Funktion

$$\frac{\pi}{\sin \pi z} \cdot \frac{1}{(z-a)^2+b^2}$$

ermitteln. Man erhält

$$(23) \qquad \sum_{-\infty}^{+\infty}{}^{(m)} \frac{(-1)^m}{(m-a)^2+b^2} = -\frac{\pi}{2ib}\left(\frac{1}{\sin \pi (a+ib)} - \frac{1}{\sin \pi (a-ib)}\right) =$$

$$= \frac{2\pi}{b} \frac{\sin \text{hyp } \pi b \cdot \cos \pi a}{\cos \text{hyp } 2\pi b - \cos 2\pi a}.$$

Führt man (22) und (23) in (21) ein, so kommt

$$S_m = \frac{\cos \text{hyp } 2\xi'' \cdot \sin \text{hyp } 4\xi'' - 2\cos^2 \pi\varphi \cdot \sin \text{hyp } 2\xi''}{\xi''(\cos \text{hyp } 4\xi'' - \cos 2\pi\varphi)} =$$

$$= \frac{\sin \text{hyp } 2\xi''}{\xi''},$$

worin wieder φ für a und $\frac{2\xi''}{\pi}$ für b substituiert worden ist. Wenn wir noch den Ausdruck (18) für ξ'' einsetzen, bekommt S_m schliesslich die Form

$$(24) \qquad S_m = \frac{2}{L\chi\varkappa} \sin \text{hyp } L\chi\varkappa.$$

In ganz der gleichen Weise lassen sich die Summen über n und p ermitteln. Man findet sie am einfachsten, wenn man in (24) $\varkappa$ gegen Null gehen lässt. Alsdann ergibt sich

$$S_n = S_p = 2 . \tag{25}$$

Hiermit ist die Mittelung über die B ausgeführt. Durch Substituieren der Summationsergebnisse in (20) ergibt sich

$$\frac{\mathfrak{S}^2}{16NL^3}\frac{4}{L\chi\varkappa}(1 - e^{-2L\chi\varkappa}) . \tag{26}$$

Wenn ϑ den Winkel zwischen $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{r}_0$ bedeutet, kann (26) auch die Gestalt gegeben werden:

$$\frac{\chi^4}{2N}\cdot\frac{L^2}{2\chi\varkappa}\left(1-e^{-2L\chi\varkappa}\right)\frac{\mathfrak{D}^2}{r_0{}^2}\sin^2\vartheta = \frac{8\pi^4}{N\lambda^4}\cdot\frac{L^2}{2\chi\varkappa}\left(1-e^{-2L\chi\varkappa}\right)\frac{\mathfrak{D}^2}{r_0{}^2}\sin^2\vartheta. \tag{27}$$

Die Intensität im Opaleszenzfelde ist demnach der vierten Potenz der Wellenlänge umgekehrt proportional. Sie verteilt sich um die Schwingungsrichtung der Elementarresonatoren wie die strahlende Energie um einen Hertzschen Resonator.

Der Faktor

$$\frac{L^2}{2\chi\varkappa}\left(1 - e^{-2L\chi\varkappa}\right)\mathfrak{D}^2$$

allein beruht auf den optischen Eigenschaften und der Grösse des Würfels. Es ist wichtig, zu bemerken, dass dieser Faktor gerade dem über den ganzen Körperraum W erstreckten Integral

$$\int_W \mathfrak{D}^2 e^{-2\chi\varkappa x}dx = \frac{L^2}{2\chi\varkappa}(1 - e^{-2\chi\varkappa L})\mathfrak{D}^2 \tag{28}$$

gleich ist. Da

$$\mathfrak{D}e^{-\chi\varkappa x}$$

die auf die Volumeinheit bezogene Resonatorenamplitude ist, bedeutet dies, dass die Intensität des Opaleszenzlichtes durch die

lokale Amplitude der Molekularresonatoren völlig bestimmt ist, so dass bei gleicher Amplitude die Natur des Gases einflusslos ist. Dieses Ergebnis ist ja übrigens bereits im voraus einleuchtend.

§ 3. Der Extinktionskoeffizient des Lichtes.

Die gesamte, während einer Sekunde zerstreute elektromagnetische Energie geht aus (27) hervor durch Integration über die Einheitskugel und Multiplikation mit dem Faktor $\frac{4\pi}{c}$. Unter Berücksichtigung von (28) erhalten wir

$$\frac{16\pi^4 c}{3N\lambda^4}\int_{W}\mathfrak{Q}^2 e^{-2\pi\varkappa x}dx\,.$$

Aus einem Volumelemente dS, wo die Amplitude des Polarisationsvektors $\mathfrak{Q}$ ist, wird sonach die Energiemenge

$$\frac{16\pi^4 c}{3N\lambda^4}\mathfrak{Q}^2 dS \tag{29}$$

sekundlich zerstreut.

Der Zerstreuungskoeffizient h ist durch die Gleichung

$$dW = -Whdx$$

definiert, wo W die auf die Volumeinheit entfallende Energie der Primärwelle ist. Um ihn aufzufinden, müssen wir also ausser der zerstreuten Energie noch W kennen. Wenn der Brechungsindex n_0 reell ist, beträgt die augenblickliche elektromagnetische Energie gemäss IV: (64):

$$W = \frac{4\pi n_0^2}{(n_0^2-1)^2}\mathfrak{P}^2\,.$$

oder, in bezug auf die Zeit gemittelt,

$$W = \frac{2\pi n_0^2}{(n_0^2-1)^2}\mathfrak{Q}^2\,. \tag{30}$$

Wir betrachten nun ein Volumelement dS des Lichtbündels, das sich mit dem Lichte mit der Geschwindigkeit $\frac{c}{n_0}$ bewegt. Seine Energie zu einem gewissen Zeitpunkte ist WdS. Wenn es die Strecke Δx zurückgelegt hat, ist die Energie um $hWdS\Delta x$ verringert. Um diese Strecke zurückzulegen, geht die Zeit $\frac{n_0 \Delta x}{c}$ drauf. Während jenes Zeitintervalles hat das Element infolge (29) die Energie

$$\Delta WdS = \frac{16\pi^4 c}{3N\lambda^4} \mathfrak{Q}^2 dS \cdot \frac{n_0 \Delta x}{c}$$

ausgestrahlt, und es wird folglich

$$h = \frac{8\pi^3}{3N\lambda^4} \frac{(n_0^2 - 1)^2}{n_0}. \tag{31}$$

Dies ist die Rayleighsche Formel in der Planckschen Gestalt.

Der Fall, n_0 komplex unterscheidet sich von dem vorherigen teils dadurch, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes $\frac{c}{\nu}$ statt $\frac{c}{n_0}$ ist, teils dadurch, dass die obige Energieformel (30) durch die Formel

$$W = \frac{2\pi\nu^2}{(\nu^2 - \varkappa^2 - 1)^2 + 4\nu^2\varkappa^2} \mathfrak{Q}^2 ; \; n_0 = \nu - i\varkappa ;$$

ersetzt werden soll. Der Zerstreuungskoeffizient h wird jetzt

$$h = \frac{8\pi^3}{3N\lambda^4} \cdot \frac{(\nu^2 - \varkappa^2 - 1)^2 + 4\nu^2\varkappa^2}{\nu}. \tag{32}$$

Zur Kontrolle wollen wir (32) auf den idealen Fall beziehen, wenn das Licht im Gase nur zerstreut, nicht konsumptiv absorbiert wird. Dann müssen wir haben

$$h = 2\chi\varkappa$$

und folglich nach (32)

$$12\pi N\nu\varkappa = \chi^3\left[(\nu^2-\varkappa^2-1)^2 + 4\nu^2\varkappa^2\right].$$

Diese Beziehung folgt bereits aus der Gleichung

$$\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} = \frac{4\pi}{3}\frac{N}{H(\omega)}; \quad H(\omega) = \text{Reeller Teil} + i\cdot\frac{2\omega^3}{3c^3};$$

wenn man daselbst die imaginären Teile beider Seiten gleichsetzt.

VII. Der elektro-optische Kerreffekt.

§ 1. Die Orientation der Moleküle im elektrostatischen Felde.

Grundgleichungen nach III: § 4.

Die polarisierende Kraft:

$$\mathfrak{E}_p(\vartheta) = \mathfrak{E} + \operatorname{grad} \int_{\sigma(\vartheta)} \frac{\mathfrak{P}_s \times \mathfrak{n}}{r} \, d\sigma . \tag{1}$$

Verknüpfungsgleichung zwischen der Polarisation des Moleküls und der polarisierenden Kraft:

$$H(0)\, \mathfrak{p}_s(\vartheta) = \mathfrak{E}_p(\vartheta). \tag{2}$$

Potentielle Energie des Moleküls:

$$V(\vartheta) = C - \frac{1}{2} \mathfrak{p}_s(\vartheta) \times \mathfrak{E}_p(\vartheta). \tag{3}$$

Verteilungsgesetz der Moleküle:

$$\frac{e^{-\frac{V(\vartheta)}{kT}} \sin \vartheta d\vartheta}{\int_0^{\pi} e^{-\frac{V(\vartheta)}{kT}} \sin \vartheta d\vartheta} = 2\pi f(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta . \tag{4}$$

In (1) ist $\mathfrak{E}$ diejenige Feldstärke, welche gemessen wird durch die Potentialdifferenz zwischen den Kondensatorplatten an der Flüssigkeitschicht. Die polarisierende Kraft unterscheidet sich davon durch das zweite Glied, welches die Bedeutung der Wirkungsfläche σ und ihrer Orientation zur Veranschaulichung bringt. Nur

wenn σ eine Kugel ist, entartet (1) auf die einfache Lorentzsche Formel

$$\mathfrak{E}_p = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}.$$

Ist dagegen σ ein Rotationsellipsoid, so kommt

$$\operatorname{grad} \int_{\sigma(\vartheta)} \frac{\mathfrak{P}_s \times \mathfrak{n}}{r}\, d\sigma = -(\mathfrak{L}_1 . P_s . \cos\vartheta + \mathfrak{L}_2 . P_s \sin\vartheta).$$

Der Vektor $\mathfrak{L}_1$ besitzt die Richtung der Achse, während $\mathfrak{L}_2$ auf ihr senkrecht steht und in die durch Molekülachse und Polarisation gebildete Ebene einfällt. Es ist[1]:
für ein abgeplattetes Rotationsellipsoid:

$$L_1 = \frac{4\pi}{e^2}\left\{\sqrt{\frac{1}{e^2} - 1}\ \text{arc sin}\, e - 1\right\}; \tag{5}$$

$$L_2 = \frac{2\pi}{e^2}\left\{(1 - e^2) - \sqrt{\frac{1}{e^2} - 1}\ \text{arc sin}\ e\right\};$$

für ein abgeplattetes Rotationsellipsoid:

$$L_1 = 4\pi\left(\frac{1}{e^2} - 1\right)\left\{1 - \frac{1}{2e}\log\frac{1+e}{1-e}\right\}; \tag{6}$$

$$L_2 = \frac{2\pi}{e^2}\left\{\left(\frac{1}{e^2} - 1\right)\frac{e}{2}\log\frac{1+e}{1-e} - 1\right\}.$$

Es bedeutet hier e die Exzentrizität der generierenden Ellipse.

Die Polarisation des betreffenden Moleküls wird folglich gemäss (1) und (2)

$$\mathfrak{p}(\vartheta) = \frac{1}{H(0)}\left(\mathfrak{E} - \mathfrak{L}_1 P_s \cos\vartheta - \mathfrak{L}_2 P_s \sin\vartheta\right)$$

und seine potentielle Energie nach (3):

[1] Vgl. z. B. J. C. Maxwell, Electricity and Magnetism, II. Art 437. *2:nd edition.* 1881.

$$V(\vartheta) = C - \frac{1}{2}\mathfrak{p}(\vartheta) \times \mathfrak{E}_p(\vartheta) =$$

$$= C - \frac{E^2}{2H(0)}\left\{1 + \left(L_1{}^2\frac{P_s{}^2}{E^2} - 2L_1\frac{P_s}{E}\right)\cos^2\vartheta + \right.$$

$$\left. + \left(L_2{}^2\frac{P_s{}^2}{E^2} - 2L_2\frac{P_s}{E}\right)\sin^2\vartheta\right\}.$$

Mithin:

(7) $$V(\vartheta) = \alpha_0 + \alpha E^2 \sin^2\vartheta,$$

wo

$$\alpha_0 = C - \frac{E^2}{2H(0)}\left(1 - L_1\frac{P_s}{E}\right)^2$$

und

(8) $$\alpha = \frac{1}{2H(0)}\left[\frac{P_s{}^2}{E^2}(L_1{}^2 - L_2{}^2) - \frac{2P_s}{E}(L_1 - L_2)\right].$$

Wenn wir zur Abkürzung setzen

(9) $$\mu = -\frac{\alpha E^2}{kT},$$

finden wir folglich nach (4) die Verteilungsfunktion

$$f(\vartheta) = \frac{1}{2\pi}\frac{e^{\mu \sin^2\vartheta}}{\int_0^\pi e^{\mu \sin^2\vartheta}\sin\vartheta d\vartheta}.$$

Die Grösse μ ist sehr klein[2] und man kann demgemäss die Exponentialfunktion in eine abgebrochene Reihe entwickeln:

$$e^{\mu \sin^2\vartheta} = 1 + \mu \sin^2\vartheta + \ldots$$

Die Verteilungsfunktion (4) kann alsdann

(10) $$f(\vartheta)\sin\vartheta d\vartheta = \frac{1}{4\pi}\left\{1 + \mu\left(\sin^2\vartheta - \frac{2}{3}\right)\right\}\sin\vartheta d\vartheta$$

geschrieben werden.

[1] Vgl. P. Langevin, l. c.

Die Orientation der Moleküle ist mit dieser Formel erledigt. Die Gleichrichtung ist immer eine ausserordentlich kleine; trotzdem kann sie, wie der Kerreffekt zeigt, zu gut nachweisbaren Erscheinungen Anlass geben. Wenn die Gleichrichtung gross genug wäre, so würden noch andere Wirkungen zum Vorschein gelangen. So müsste z. B. die Dielektrizitätskonstante solchenfalls eine Funktion der Feldstärke sein, wie dies gelegentlich von verschiedenen Verfassern vermutet worden ist.

Um diese Frage zu beleuchten, wollen wir zunächst die Beziehung zwischen Polarisation und Feldstärke ausfindig machen, wenn das Gesetz (10) für die Verteilung der Molekeln zutrifft.

Das mittlere Moment der Moleküle mit der Neigung ϑ hat die gleiche Richtung wie das Feld, denn die Polarisation der einzelnen Moleküle senkrecht zum Felde heben sich im Mittel auf. Wir erhalten für das Moment eines Volumenelementes dS den Ausdruck

$$\mathfrak{P}_s dS = \int_0^{\pi} \mathfrak{p}(\vartheta) \times \frac{\mathfrak{E}}{E} \cdot f(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta \cdot N dS$$

und folglich

$$\mathfrak{P}_s = \frac{N}{H(0)} \frac{1}{2} \int_0^{\pi} (\mathfrak{E} - \mathfrak{P}_s (L_1 \cos^2 \vartheta + L_2 \sin^2 \vartheta))$$

$$\left(1 + \mu\left(\sin^2 \vartheta - \frac{2}{3}\right)\right) \sin \vartheta d\vartheta = \frac{N}{H(0)} \left[\mathfrak{E} - \mathfrak{P}_s \frac{L_1 + 2L_2}{3}\right] -$$

$$- \frac{N}{H(0)} \frac{2\mu}{3} \left[\frac{L_1 + 2L_2}{3} - \frac{L_1 + 4L_2}{5}\right] \mathfrak{P}_s.$$

Wenn die Wirkungsfläche ein Rotationsellipsoid ist, so gilt nach (5) und (6) die Beziehung

$$L_1 + 2L_2 = -4\pi. \tag{11}$$

Obiger Ausdruck wird alsdann lauten

$$\mathfrak{P}_s = \frac{N}{H(0)} \left(\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}_s\right) - \frac{N}{H(0)} \frac{2\mu}{3} \left(\frac{4\pi}{3} - \frac{L_1 - 4L_2}{5}\right) \mathfrak{P}_s.$$

Aus der Definition der Dielektrizitätskonstante folgt aber gemäss V: § 4:

$$\frac{\mathfrak{P}_s}{\mathfrak{E}} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}.$$

Folglich

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3}\frac{N}{H(0)}\left\{1 - \frac{2\mu}{3}\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\left(1 + \frac{3}{20\pi}(L_1 + 4L_2)\right)\right\}.$$

Ist ε_0 die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit ausserhalb des Feldes, so ist

$$\frac{4\pi}{3}\frac{N}{H(0)} = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2}. \tag{12}$$

Wir können darum für obige Formel schreiben

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} = -\frac{2\mu}{3}\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2}\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\left(1 + \frac{3}{20\pi}(L_1 + 4L_2)\right)$$

oder genügend genau

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = -\frac{2\mu}{9}(\varepsilon_0 - 1)^2\left(1 + \frac{3}{20\pi}(L_1 + 4L_2)\right).$$

Wenn der vorher aufgefundene Wert von μ eingesetzt wird, so folgt unter Berücksichtigung von (11) und (12)

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{1}{30\pi}\frac{(\varepsilon_0 - 1)^4}{NkT}\frac{\varepsilon_0 + 1 + \frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi}L_2}{\varepsilon_0 + 2}\left(1 + \frac{3L_2}{4\pi}\right)^2 E^2.$$

Zur Abschätzung der Grössenordnung setzen wir

$$\varepsilon_0 = 2.60;\ N = 1.005 \cdot 10^{22};\quad (CS_2).$$

ferner

$$T = 290;\ k = 1.37 \cdot 10^{-16}$$

und endlich, etwas willkürlich,

$$L_2 = -2.73,$$

was einem abgeplatteten Rotationsellipsoid von der Exzentrizität 0.9 und dem Achsenverhältnis 0.436 entspricht. Es ergibt sich

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = 1 \,.\, 5 \,.\, 10^{-11} E^2,$$

eine Grössenordnung, welche viel zu klein ist, als dass sie etwa durch Kapazitätsmessungen entdeckt werden könnte.

§ 2. Die Ausbreitung des Lichtes durch ein Medium mit ellipsoidischen Wirkungsflächen.

Es sei eine Funktion $\mathfrak{F}(t,\ x_{M'})$ gegeben, die von der Zeit und von der x-Koordinate des Moleküls M' abhängig ist. Wir definieren wie oben (III: § 1) eine zweite Funktion $\Lambda_M(\mathfrak{F})$, die an einem Resonator M den Ausdruck hat

$$\Lambda_M(\mathfrak{F}) = \mathrm{rot}_M \,\mathrm{rot}_M \,\Sigma \frac{\mathfrak{F}\left(t - \frac{r}{c},\ x_{M'}\right)}{r},$$

wo die Summation über alle sonstigen Moleküle M' vollstreckt werden soll. In dieser Funktion können wir ebenso wie am angeführten Orte die Summe unmittelbar durch eine Integration ersetzen, welche über alle Volumelemente ausserhalb σ geführt werden muss. Wenn $\mathfrak{F}$, ausser t und $x_{M'}$, auch den Winkel $\theta_{M'}$, zwischen der Achse des Moleküls M' und dem Lichtvektor enthält, hat man nur auch eine Integration über alle Orientationen $\theta_{M'}$ vorzunehmen. $\Lambda_M(\mathfrak{F})$ wird dann im allgemeinen auch eine Funktion von drei Veränderlichen t, x_M und θ_M. Gibt es, wie im elektrischen Felde, eine bevorzugte Richtung der Molekülachsen, so muss auch dies in den Formeln kenntlich gemacht werden; wir sehen jedoch in diesem Paragraphen von dieser Möglichkeit ab, betrachten also eine Flüssigkeit ausserhalb des Feldes. Alsdann bekommen wir

$$\Lambda_M(\mathfrak{F}) = \mathrm{rot}_M \, \mathrm{rot}_M \int\limits_{S(\sigma)} dS_{M'} \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{\mathfrak{F}\left(t - \frac{r}{c}, x_{M'}, \theta_{M'}\right)}{r},$$

wo r der Abstand zwischen M und M' ist, und das erste Integralzeichen alle Volumelemente des Körpers ausserhalb σ betrifft, das zweite eine Integration der Achsenrichtung über eine Vollkugel bezeichnet.

Wir setzen nun

$$\mathfrak{F} = \Lambda_2 \ldots \Lambda_n(\mathfrak{E}_0)$$

und wollen zeigen, dass

$$\frac{1}{4\pi} \int d\Omega \Lambda_1(\mathfrak{F}) \tag{13}$$

genau denselben Wert besitzt, wie wenn die Wirkungsflächen Kugeln wären. Da Grössen von der Form (13) nach Kap. III für die Polarisation bestimmend sind, würde das bedeuten, dass die Polarisation, und somit auch die Lichtfortpflanzung, bis auf molekulare Einzelheiten erhalten bleibt. Insbesondere würde der Brechungsindex unverändert bleiben.

Zum Zwecke des Beweises nehmen wir vorläufig an, dass die Funktion

$$\frac{1}{4\pi} \int \mathfrak{F} d\Omega = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \Lambda_2 \ldots \Lambda_n(\mathfrak{E}_0)$$

vom Typus

$$\frac{1}{4\pi} \int \mathfrak{F} d\Omega = \sum_0^{n-1} (j) A_{n,j} x_2^j \mathfrak{E}_0(x_2) \tag{14}$$

ist und werden unter dieser Voraussetzung (13) berechnen. Wir werden sehen, dass dann auch (13) eine Funktion wie (14) ist, nur dass n durch $n+1$ ersetzt werden muss, und dass sie aus (14) nach denselben Gesetzen hervorgeht wie wenn die Wirkungs-

fläche eine Kugel ist. Der Induktionsbeweis wäre sodann leicht durch Betrachtung der einfachesten Funktion

$$\frac{1}{4\pi}\int d\Omega \Lambda_1(\mathfrak{E}_0)$$

zu Ende zu bringen.

Nach (14) setzt sich $\Lambda_1(\mathfrak{F})$ aus Glieder vom Typus

$$(15) \qquad \Lambda_1(x_2{}^n\mathfrak{E}_0) = \mathrm{rot}_1\ \mathrm{rot}_1 \int\limits_{S(\sigma)} x_2{}^n \Re \frac{e^{i(\omega t - \chi(x_2 + r_{12}))}}{r_{12}} dS_2$$

zusammen. Wenn $S_i(\sigma)$ das Volumen innerhalb σ bezeichnet, ist aber gemäss IV: (19a)

$$(16) \qquad \int\limits_{S(\sigma)} x_2{}^n \Re \frac{e^{i(\omega t - \chi(x_2 + r_{12}))}}{r_{12}} dS_2 =$$

$$= \frac{4\pi n!}{(2i\chi)^{n+2}} \sum_0^{n+1} (j) \frac{(2i\chi x_1)^j}{j!} \mathfrak{E}_0 - \int\limits_{Si(\sigma)} x_2{}^n \Re \frac{e^{i(\omega t - \chi(x_2 + r_{12}))}}{r_{12}} dS_2$$

und das letzte Integral ist in genügender Annäherung gleich

$$x_1{}^n \Re e^{i(\omega t - \chi x_1)} \int\limits_{Si(\sigma)} \frac{dS_2}{r_{12}} = x_1{}^n \mathfrak{E}_0(x_1) \int\limits_{Si(\sigma)} \frac{dS_2}{r_{12}}.$$

Die Aufgabe reduziert sich daher von neuem auf ein Potentialproblem.

Im ellipsoidischen Falle ist dieses schon vor langer Zeit gelöst und in mehreren Beziehungen untersucht worden. Wenn die Wirkungsfläche in Bezug auf ihre Achsen die Gleichung besitzt:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2 + z^2}{b^2} = 1,$$

so ist[1]:

[1] H. Weber, Die part. Diff.-Gleich. d. math. Physik I, 5. Aufl. p. 265 Braunschweig 1910.

$$V = \int_{S(\sigma)} \frac{dS_2}{r_{12}} = \pi \int_0^\infty \left(1 - \frac{x^2}{a^2 + s} - \frac{y^2 + z^2}{b^2 + s}\right) \frac{ds}{D};$$

$$D = \left(1 + \frac{s}{b^2}\right) \sqrt{1 + \frac{s}{a^2}},$$

worin s eine Integrationsvariabele ist. Die Funktion V befriedigt die Gleichungen

$$\Delta V = -4\pi; \quad \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z} = 0.$$

Nun ist bis auf verschwindend kleine Grössen

$$\mathrm{rot}_1\ \mathrm{rot}_1\ x_1^n \mathfrak{E}_0(x_1) V = [\mathrm{rot}_1\ \mathrm{rot}_1\ V\mathfrak{K}] \cdot x_1^n e^{i(\omega t - \chi x_1)}$$

und wir haben

$$\mathrm{rot}_1\ \mathrm{rot}_1\ V\mathfrak{K} = -\Delta V \cdot \mathfrak{K} + \mathrm{grad\ div.}\ V\mathfrak{K} = 4\pi\mathfrak{K} +$$

$$- \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\mathfrak{K}_x + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}\mathfrak{K}_y + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\mathfrak{K}_z.$$

Da ferner[1]

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = L_1; \quad \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = L_2;$$

so kommt, wenn θ der Winkel zwischen Molekülachse und Lichtvektor ist:

$$\mathrm{rot}_1\ \mathrm{rot}_1\ V x_1^n \mathfrak{E}_0(x_1) = 4\pi x_1^n \mathfrak{E}_0(x_1) + (\mathfrak{L}_1 \cos\theta_1 + \mathfrak{L}_2 \sin\theta_1) x_1^n E_0(x_1).$$

$\mathfrak{L}_1$ ist hier ein Vektor vom Betrage L_1 in der Richtung der Molekülachse und $\mathfrak{L}_2$ ein Vektor vom Betrage L_2, welcher senkrecht auf $\mathfrak{L}_1$ steht und in die durch Molekülachse und Lichtvektor be-

[1] J. C. Maxwell, l. c.

stimmte Ebene fällt. Wir erhalten also unter Verwendung der Gleichungen (16) und IV: (20)

$$(17) \qquad A_1(x_2{}^n(\xi_0) = -\left\{ \frac{\pi n!}{(2i\chi)^n} \sum_0^{n+1} {}_j \frac{(2i\chi x_1)^j}{j!} (\xi_0(x_1) \cdot (\xi_1 \cos\theta_1 + \right.$$

$$\left. + \xi_2 \sin\theta_1) x_1{}^n E_0(x_1) \right\}.$$

Dies ist ein Polynom $(n+1)$:sten Grades. Man ersieht alsdann unmittelbar, dass (13) vom Grade n sein muss.

Durch Integration über die Einheitskugel folgt aus (17):

$$\frac{1}{4\pi} \int d\Omega A_1(x_2{}^n(\xi_0) = \left\{ \frac{\pi n!}{(2i\chi)^n} \sum_0^{n+1} {}_j \frac{(2i\chi x_1)^j}{j!} (\xi_0(x_1) \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \frac{L_1 + 2L_2}{3} x_1{}^n(\xi_0(x_1) \right\}.$$

Da aber nach (11):

$$L_1 + 2L_2 = -4\pi$$

ist, so vereinfacht sich das letzte Glied auf

$$-\frac{4\pi}{3} x_1{}^n(\xi_0(x_1)$$

Dann erhalten wir aber genau dieselbe Formel wie IV: (20).

Die Gesetze der Lichtausbreitung bleiben folglich die gleichen wie im Falle spärischer Wirkungsflächen. Auch das Lorenz-Lorentzsche Gesetz bleibt bestehen.

§ 3. Die Lichtausbreitung im elektrischen Felde.

Dem oben untersuchten Problem gegenüber, bedeutet das Problem der Lichtausbreitung im elektrischen Felde eine Erweiterung in dem Sinne, dass das Verteilungsgesetz der Moleküle jetzt berücksichtigt werden muss. Die Funktion A schreibt sich jetzt

$$A_M(\mathfrak{F}) = \mathrm{rot}_M \, \mathrm{rot}_M \int\limits_{S(\sigma)} dS_{M'} \int d\Omega f(\vartheta) \frac{\mathfrak{F}\left(t - \frac{r}{c}, \; x_{M'}, \; \theta_{M'}\right)}{r},$$

Hier meint ϑ, wie zuvor, den Winkel zwischen der Molekülachse und der Richtung des elektrostatischen Feldes, und $f(\vartheta)$ gemäss (10)

$$f(\vartheta) = \frac{1}{4\pi}\left\{1 + \mu\left(\sin^2\vartheta - \frac{2}{3}\right)\right\}. \tag{10}$$

Wir brauchen wohl kaum besonders hervorzuheben, das A von der Orientation der Wirkungsfläche σ in Bezug auf $\mathfrak{F}$ abhängig ist.

Anstelle von Ausdrücken der Form (13) werden jetzt Integrale vom Typus[1]

$$A'(\mathfrak{F}) = \int d\Omega f(\vartheta) A(\mathfrak{F})$$

für die Polarisation massgebend. Der Wert eines solchen Integrals beruht offenbar auf der Richtung des Vektors $\mathfrak{F}$; das gleiche muss folglich für die Polarisation und demzufolge auch für den Brechungsindex stattfinden.

Die Rechnungen können anfänglich ganz analog den obigen gelenkt werden. Wir setzen

$$\int d\Omega f(\vartheta)\mathfrak{F} = \sum_{0}^{n-1(j)} A_{nj} x_2^j \mathfrak{E}_0(x_2); \quad \mathfrak{F} = A_2 \ldots A_n(\mathfrak{E}_0); \tag{18}$$

und fragen nach der Rekursionsformel, welche die Funktion

$$\int d\Omega f(\vartheta) A_1(\mathfrak{F}) \tag{19}$$

mit (18) verknüpft.

Wir hatten nach (17):

[1] Der Faktor $\frac{1}{4\pi}$ liegt jetzt in der Funktion $f(\vartheta)$.

$$(18)\qquad \Lambda_1(x_2{}^n\mathfrak{E}_0) = -\left\{\frac{\pi n!}{(2i\chi)^n}\sum_0^{n+1} j\,\frac{(2i\chi x_1)^j}{j!}(\mathfrak{E}_0(x_1) - \right.$$

$$\left. + (\mathfrak{L}_1\cos\theta_1 + \mathfrak{L}_2\sin\theta_1)x_1{}^n E_0(x_1)\right\}$$

und haben sodann lediglich die Integration auszuführen. Die erste Gliedersumme rechts verändert sich dabei nicht. Das letzte Glied gibt hingegen eine Komponente in der Richtung $\mathfrak{E}_0$, welche mit

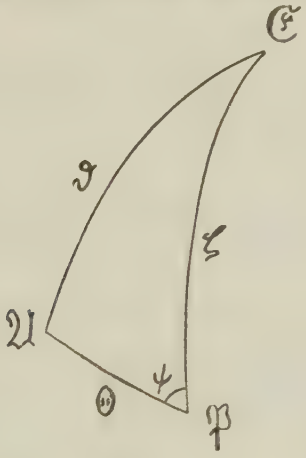

Fig. 5.

der Neigung ζ des Lichtvektors gegen das elektrostatische Feld veränderlich ist:

$$(20)\qquad Ux_1{}^n(\mathfrak{E}_0(x_1) = -\int d\Omega\,\frac{1+\mu\left(\sin^2\vartheta - \frac{2}{3}\right)}{4\pi}(L_1\cos^2\theta +$$

$$L_2\sin^2\theta)x_1{}^n(\mathfrak{E}_0(x_1).$$

Die Winkel ϑ, θ und ζ sind mit einander durch die Formel

$$(21)\qquad \cos\vartheta = \cos\zeta\cos\theta + \sin\zeta\sin\theta\cos\psi$$

verknüpft, wo ψ ein Azimuthalwinkel ist, wie es die nebenstehende sphärische Figur 5 zur Veranschaulichung bringt.

Der allgemeine Fall, dass der Lichtvektor mit der Feldrichtung einen beliebigen Winkel einschliesst, lässt sich bekanntlich auf die zwei speziellen Fälle dass $\zeta = 0$ oder $\zeta = \frac{\pi}{2}$ ist zurückführen. Wir berücksichtigen daher nur jene Lagen des Lichtvektors.

Wenn $\zeta = 0$, fallen ϑ und θ zusammen. Es ist dann nach (20)

$$C_{\zeta=0} = -\frac{1}{2}\int_0^{\pi}\left[1 - \mu\left(\sin^2\vartheta - \frac{2}{3}\right)\right]\cdot[L_1\cos^2\vartheta - L_2\sin^2\vartheta]\sin\vartheta d\vartheta$$

$$= \frac{4\pi}{3} - \frac{2\mu}{3}\left(\frac{4\pi}{3} - \frac{L_1 - 4L_2}{5}\right).$$

Wenn hingegen $\zeta = \frac{\pi}{2}$, vereinfacht sich (21) auf

$$\cos\vartheta = \sin\theta\cos\psi$$

und wir erhalten

$$C_{\zeta=\frac{\pi}{2}} = -\frac{1}{4\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{2\pi}\left[1 - \mu\left(\frac{1}{3} - \sin^2\theta\cos^2\psi\right)\right][L_1\cos^2\theta +$$

$$+ L_2\sin^2\theta]\sin\theta d\theta d\psi = \frac{4\pi}{3} + \frac{\mu}{3}\left(\frac{4\pi}{3} + \frac{L_1 + 4L_2}{5}\right).$$

Die Entwicklung

$$\int d\Omega f(\vartheta)\Lambda_1(x_2^n\mathfrak{E}_0) = \sum_0^{-1}{}^{(j)} a_{nj}x_1^j\mathfrak{E}_0(x_1) \tag{22}$$

stimmt also mit der Entwicklung IV: (23) überein bis auf den Koeffizienten a_{jj}, der in dieser gleich $\frac{4\pi}{3} - \pi$, in (22) aber gleich $U - \pi$ ist. Die Ausführungen in IV: § 2, welche zum Brechungsexponenten n führen, können hier in ganz derselben Weise wiederholt

werden, nur dass U an Stelle von $\frac{4\pi}{3}$ eingeht, und man findet zum Schluss, dass $\mathfrak{P}$ die Gleichung

$$\Delta\mathfrak{P} = -\chi^2 \cdot \frac{1 + 4\pi G - UG}{1 - UG}\mathfrak{P}$$

statt III: (17), (18) erfüllen muss.

Der Brechungsindex folgt sonach aus der Gleichung

$$n^2 = \frac{1 + 4\pi G - UG}{1 - UG}$$

und wir erhalten

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi G}{3 + 4\pi G - 3UG}.$$

Nun weicht U immer sehr wenig von $\frac{4\pi}{3}$ ab. Sind $n_{||}$ und $n_\perp$ die Brechungsindizes, wenn der Lichtvektor parallel bzw. senkrecht auf den Kraftlinien steht, und n_0 der Brechungsindex im isotropen Zustande, können wir daher setzen:

$$\frac{n_{||}^2 - 1}{n_{||}^2 + 2} = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}\left\{1 - \frac{2\mu}{3}\left(\frac{4\pi}{3} + \frac{L_1 + 4L_2}{5}\right)G\right\};$$

$$\frac{n_\perp^2 - 1}{n_\perp^2 + 2} = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^1 + 2}\left\{1 + \frac{\mu}{3}\left(\frac{4\pi}{3} + \frac{L_1 + 4L_2}{5}\right)G\right\};$$

oder noch einfacher, weil $n_{||} - n_0$ und $n_\perp - n_0$ klein sind:

$$n_{||} - n_0 = -\frac{2\mu}{3}\frac{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)}{6n_0}\left(\frac{4\pi}{3} + \frac{L_1 + 4L_2}{5}\right)G$$

und eine analoge Gleichung. Wenn wir mittels der Lorenz-Lorentzschen Formel G durch n_0 ausdrücken und ausserdem (11) benutzen, so wird:

(23) $$n_{\parallel} - n_0 = -\frac{2\mu}{3}\frac{(n_0^2-1)^2}{60\pi n_0}(4\pi + 3L_2)$$

und

(24) $$n_{\perp} - n_0 = +\frac{\mu}{3}\frac{(n_0^2-1)^2}{60\pi n_0}(4\pi + 3L_2).$$

Durch Division von (23) mit (24) folgt

$$\frac{n_{\parallel} - n_0}{n_{\perp} - n_0} = -2,$$

die bekannte Beziehung zwischen den absoluten Verzögerungen, und durch Subtraktion

$$n_{\parallel} - n_{\perp} = -\mu\frac{(n_0^2-1)^2}{60\pi n_0}(4\pi + 3L_2);$$

sonach:

$$\frac{(n_{\parallel} - n_{\perp})n_0}{(n_0^2-1)^2} = \text{Const},$$

was die Dispersionsformel von Havelock ergibt.

Die Kerrkonstante γ ist ihrer Definition gemäss

$$\gamma = \frac{n_{\parallel} - n_{\perp}}{\lambda E^2}.$$

Wenn μ aus (8) und (9) eingesetzt wird, gewinnen wir also als Endergebnis

$$\gamma = \frac{(n_0^2-1)^2(\varepsilon-1)^2}{2560\pi^4\lambda NkTn_0}\cdot\frac{4\pi(\varepsilon+1) + L_2(\varepsilon-1)}{\varepsilon+2}\cdot(4\pi + 3L_2)^2;$$

welches die Kerrkonstante als Funktion von Brechungsindex, Dielektrizitätskonstante, Dichte, Wellenlänge, Temperatur und Exzentrizität der Wirkungsfläche angibt, letzteres vermittels der Funktion L_2.

VII. Betrachtung über das allgemeine Problem der Dispersion; die natürliche Drehung der Polarisationsebene.

§ 1. Annahmen über das Medium; Aufstellen der Integralgleichungen des Polarisationsvektors.

Wir stellen uns ein Flüssigkeitsgemisch vor, in dem die Zahl der Moleküle n:ter Gattung in einer Volumeneinheit N_n ist. Alle Moleküle der gleichen Gattung sind unter einander gleich.

Jedes Molekül sei der Träger einer Anzahl von Resonatoren und sei von einer Wirkungsfläche umgeben. Das Molekül sei beinahe, aber doch nicht vollständig starr. Die Resonatoren im Molekül sollen sonach nicht an feste Punkte gebunden sein, sondern sie können sich innerhalb gewisser enger Grenzen verschieben; höchstens könnte man von einer Wahrscheinlichkeit W einer gegebenen Lage sprechen. Dass die Wirkungsfläche gleichfalls keineswegs unter allen Verhältnissen unveränderlich ist, haben wir schon vielmals hervorgehoben.

Die Polarisation der Volumeneinheit ist

$$\mathfrak{P} = \sum\nolimits^{(n)} \frac{N_n}{8\pi^2} \int\int\int \overline{\mathfrak{p}_n} \sin\vartheta_n d\vartheta_n d\varphi_n d\psi_n, \tag{1}$$

worin $\overline{\mathfrak{p}_n}$ das mittlere Moment eines Moleküls n:ter Art ist, dessen Lage dem Lichtvektor gegenüber durch die Winkel $\vartheta_n, \varphi_n, \psi_n$ festgelegt ist. Die Mittelung ist so zu verstehen, wie wir es in IV: § 1 auseinandergesetzt haben, d. h. die übrigen Moleküle sollen sämtliche mögliche Konfigurationen durchlaufen.

Wir setzen

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{D} e^{i(\omega t - \chi n \mathfrak{R} \times \mathfrak{s})}, \tag{2}$$

wo $\mathfrak{R}$ der Vektor vom Koordinatenanfangspunkt nach dem Auf-

punkte ist. Die Aufgabe ist, den Brechungsindex n als Funktion der Moleküleigenschaften zu ermitteln.

Im Verfolg des Gedankenganges in III: § 5 legen wir um den jeweils betrachteten Resonator eine Kugel Γ, die neben dem Wellenlängenkubus klein sei, aber dennoch sehr viele Moleküle enthalte.

Die äusseren Moleküle ergeben an unserem Molekül M ein erregendes Feld

$$\frac{4\pi}{3}\frac{n^2+2}{n^2-1}\mathfrak{P}(M). \tag{3}$$

Die inneren Moleküle erzeugen weitere Felder. Wir müssen gewisse Mittelwerte von diesen kennen und zwar ist es klar, dass man sie durch einen Vektor $\mathfrak{P}_f(M')$ von ähnlicher Bauart wie (1) beherrschen können muss, der eine im ganzen Zwischenraum zwischen σ und Γ definierte Funktion des Ortes M' sein wird. Die Abweichungen dieses Vektors dem Ausdrucke (1) gegenüber sind dadurch bedingt, dass die Molekel M beim Bilden des Vektors $\mathfrak{P}_f(M')$ im Raume fest zu halten ist. Dies bringt erstens mit sich, dass die Konzentrationen der verschiedenen Molekülgattungen sich nicht an einem dem Molekül M benachbarten M' notwendig wie $N_1 : N_2 : \ldots : N_n$ verhalten müssen, zweitens, dass nicht alle Orientierungen ebenso oft vorkommen, und drittens, dass das mittlere Moment $\mathfrak{p}_{fn}(M')$ eines Moleküls der Art n bereits infolge der durch das feste Molekül M hervorgerufenen Unstetigkeit im allgemeinen abgeändert erscheinen muss. Die zwei ersten Abweichungen treten naturgemäss bloss in der nächsten Nähe von M auf und auch das Gewicht der dritten Abweichung nimmt mit wachsender Entfernung MM' rasch ab.

In dem vorliegenden Paragraphen, worin es sich lediglich um die Dispersion handelt, betrachten wir nicht nur die Felder der inneren Moleküle als quasi-statisch, sondern rechnen auch so, als ob die Entfernungen innerhalb Γ neben der Wellenlänge verschwänden; in § 3, wenn von der Drehung die Frage ist, muss letztere Annahme wieder verlassen werden. Die Materie eines Volumenelementes $dS_{M'}$ im Innern der Kugel Γ liefert also in einem Punkte M das dürchschnittliche Feld:

$$\text{(4)} \qquad \mathrm{rot}_M\,\mathrm{rot}_M \frac{\mathfrak{P}_{fM'}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,dS_{M'} =$$

$$= \frac{3\mathfrak{r}_{M'M}\cdot\mathfrak{r}_{M'M}\times\mathfrak{P}_{fM'} - r^2{}_{M'M}\mathfrak{P}_{fM'}}{r^5{}_{M'M}}\,dS_{M'} = \mathfrak{T}(M, M')dS_{M'}.$$

Nichts verbietet, dass die Funktionen $\mathfrak{P}_f$ und $\mathfrak{T}$ durch eine Definition auch auf das Innere des Moleküls M ausgedehnt werden. Sie sind alsdann beide überall dort gleich Null zu setzen, wo die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins eines Resonators verschwindend ist; in einem Element des Molekularvolumens, in dem ein Resonator, j, je nach der augenblicklichen Deformation des Moleküls bald vorhanden, bald wieder weg ist, muss aber

$$\text{(5)} \qquad \mathfrak{P}_f dS = W(j)\mathfrak{p}_j dS$$

gesetzt werden, worin $W(j)\,dS$, — die Wahrscheinlichkeit, dass dS besetzt ist — die Bedingung erfüllen muss

$$\text{(6)} \qquad \int W(j)dS = 1,$$

mit der Integration über den Verschiebungsbezirk des Resonators j laufend. M und M' können sich dann auch alle beide innerhalb des Moleküls M befinden.

Weil die Kräfte, welche von einem Resonator herrühren, bei der Betrachtung seiner Schwingungen ausgeschlossen werden müssen, fügen wir zu der Funktion $\mathfrak{T}$ noch einen Faktor $\eta(r_{MM'})$ dazu, der mit abnehmendem $r_{MM'}$ gegen Null geht und zwar in der Weise, dass im Verschiebungsbezirk eines jeden Resonators das Produkt $\eta\mathfrak{T}$ nicht merklich von Null verschieden ist, der aber bereits am nächsten Resonator gleich Eins wird. Wir stellen uns dabei die Verschiebungsbezirke als enge, geschlossene Raumgebiete vor, die nicht in einander übergreifen. Wenn sie dagegen z. B. Ringe wären, müssten kompliziertere Annahmen über die Funktion η gemacht werden.

Mit diesen Bezeichnungen ergibt sich für die Schwingungsgleichung des j:ten Resonators:

$$(7) \qquad H_j(\omega)\mathfrak{P}_j = \frac{4\pi}{3}\frac{n^2+2}{n^2-1}\mathfrak{P}(M) - \int_{S_2(\Gamma_M)} \varrho(r_{M'M''})\,\mathfrak{T}(M'M'')\,dS_{M''},$$

in welcher $S_2(\Gamma_M)$ das Volumen *innerhalb* Γ_M ist und M der Punkt, wo sich der Resonator j befindet. Ähnliche Gleichungen ergeben sich für die übrigen Resonatoren desselben Moleküls. Es ist aber dabei zu beachten, dass der Mittelpunkt der Kugel Γ_M stets am betreffenden Resonator liegen soll. Ihre Abmessungen seien hingegen unverändert.

Um in analoger Weise eine Gleichung zur Bestimmung von $\mathfrak{P}_f$ ausserhalb des Moleküls M zu erhalten, spezialisieren wir zuerst einstweilen die Eigenschaften der umgebenden Moleküle, indem wir annehmen, dass sie alle gleichartig sind und nur je einen einzigen Resonator tragen, der sich im Mittelpunkte einer sphärischen Wirkungsfläche befindet. Es sei ferner $\varrho(r_{M'M''})$ eine Funktion der Entfernung $r_{M'M''}$ zwischen dem Molekülmittelpunkte M' und einem Punkte M'', der das Volumen innerhalb der Kugel Γ durchläuft. Von der Funktion $\varrho(r_{M'M''})$ nehmen wir an, dass sie innerhalb der Wirkungsfläche $\sigma_{M'}$ gleich Null ist, ausserhalb derselben gleich Eins und in einem engen Zwischengebiet von Null auf Eins steil anwächst. Wir setzen sodann

$$(8) \qquad H_k(\omega)\mathfrak{P}_{fk} = \frac{4\pi}{3}\frac{n^2+2}{n^2-1}\mathfrak{P}(M') - \int_{S_k(\Gamma_{M'})} \varrho(r_{M'M''})\,\mathfrak{T}(M'M'')\,dS_{M''};$$

wobei k den (einzigen) Resonator des an M' befindlichen Moleküls bezeichnet.

Es versteht sich von selbst, dass (8) nur eine Annäherung ist. Eine strenge Betrachtungsart würde dazu kommen, $\mathfrak{P}_f$ in der Funktion $\mathfrak{T}$ rechts in (8) durch eine Funktion $\mathfrak{P}_{ff}$ zu ersetzen, bei deren Bildung sowohl das Molekül M als auch das Molekül M' als test zu behandeln wären, und die Funktion $\mathfrak{T}$ müsste natürlich eine entsprechende Änderung erleiden. Im Vergleich zu den Ausführungen der vorherigen Kapitel, in denen der Vektor $\mathfrak{P}_f$ noch nicht von $\mathfrak{P}$ unterschieden wurde, bedeutet gleichwohl auch die angenäherte Formel (8) einen Fortschritt.

Es liegt nun auf der Hand, dass die obige Spezialisierung betreffs der benachbarten Moleküle ohne Schwierigkeit aufgehoben werden kann. Nehmen wir z. B. an, dass die Wirkungsfläche $\sigma_{M'}$ nicht-spärisch ist, so brauchen wir bei der Betrachtung einer gegebenen Orientierung von $\sigma_{M'}$ nur für die Funktion $\varrho(r_{M'M''})$ eine andere Funktion, $\varrho'(\mathfrak{r}_{M'M''})$, substituieren, die nicht nur vom Betrage, sondern auch von der Richtung des Vektors $\mathfrak{r}_{M'M''}$ abhängig ist. Und wenn wir nach dem Mittelwerte über alle Orientierungen fragen, haben wir einen Mittelwert von $\varrho'(r_{M'M''})$ zu bilden und erhalten so eine Funktion, die einen weniger steilen Verlauf zwischen den Grenzwerten 0 und 1 gewährt und als Funktion von $r_{M'M''}$ oder $\mathfrak{r}_{M'M''}$ anzusetzen ist, je nachdem alle Orientationen ebenso wahrscheinlich sind oder nicht.

Besitzt ferner das Molekül an M' viele Resonatoren, so tritt an die Stelle der obigen Funktion $H_f(\omega)$ eine *auf die Molekel* bezügliche Funktion der Frequenz, die im allgemeinen zugleich Funktion der Orientierung des Moleküls ist und die, wenn verschiedene Orientierungen vorkommen, durch einen Mittelwert $H_{M'}(\omega)$ zur Geltung kommt:

$$(9)\quad H_{M'}(\omega)\mathfrak{p}_{fM'} = \frac{4\pi}{3}\frac{n^2+2}{n^2-1}\mathfrak{P}(M') + \int_{S_i(\Gamma_{M'})} \varrho'(\mathfrak{r}_{M'M''})\mathfrak{T}(M'M'')dS_{M''}.$$

Sind endlich mehrere Molekülgattungen vorhanden und ist ihre auf die Volumeneinheit reduzierte Molekülzahl im Punkte M'

$$\alpha_1 N_1;\ \alpha_2 N_2;\ \ldots\ \alpha_n N_n;$$

worin die α Konstanten sind, die im allgemeinen nur wenig von Eins abweichen, so ergibt sich durch Division mit $H_{M'}(\omega)$ und Summation über alle Molekülgattungen

$$\mathfrak{P}_f(M') = \frac{4\pi}{3}\frac{n^2+2}{n^2-1}\sum_1^n{}^{(n)}\frac{\alpha_n N_n}{H_n(\omega)}\mathfrak{P}(M') +$$

$$+ \int_{S_i(\Gamma_{M'})}\left\{\sum_1^n{}^{(n)}\frac{\alpha_n N_n}{H_n(\omega)}\varrho'_n(\mathfrak{r}_{M'M''})\right\}\mathfrak{T}(M'M'')dS_{M''}$$

oder

$$(10)\quad \boldsymbol{H}_{fM'}(\omega)\mathfrak{P}_f(M') = \frac{4\pi}{3}\frac{n^2+2}{n^2-1}\mathfrak{P}(M') + \int_{S_i(\Gamma_{M'})}\eta'(\mathfrak{r}_{M'M''})\mathfrak{T}(M'M'')dS_{M''};$$

wo

$$(11)\quad \begin{cases} \boldsymbol{H}_{fM'}(\omega) = \dfrac{1}{\sum\limits_1^n{}^{(n)}\dfrac{\alpha_n N_n}{H_n(\omega)}}; \\ \eta'(\mathfrak{r}_{M'M''}) = \dfrac{\sum\limits_1^n{}^{(n)}\dfrac{\alpha_n N_n \varrho'_n(\mathfrak{r}_{M'M''})}{H_n(\omega)}}{\sum\limits_1^n{}^{(n)}\dfrac{\alpha_n N_n}{H_n(\omega)}}. \end{cases}$$

§ 2. Auflösung der Integralgleichungen (7) und (10).

Gemäss (5) und (7) ist der Vektor $\mathfrak{P}_f$ im Verschiebungsbezirk des Resonators j durch die Gleichung bestimmt:

$$(12)\quad \mathfrak{P}_f(M) = \frac{4\pi}{3}\frac{n^2+2}{n^2-1}\frac{W(j)}{H_j(\omega)}\mathfrak{P}(M) + \frac{W(j)}{H_j(\omega)}\int_{S_i(\Gamma_M)}\eta(r_{MM'})\mathfrak{T}(MM')dS_{M'};$$

und analoge Gleichungen ergeben sich in den Verschiebungsbezirken der sonstigen Resonatoren des Moleküls. Ausserhalb der Wirkungsfläche soll $\mathfrak{P}_f$ die Gleichung (10) befriedigen:

$$(13)\quad \mathfrak{P}_f(M) = \frac{4\pi}{3}\frac{n^2+2}{n^2-1}\frac{\boldsymbol{W}(M)}{\boldsymbol{H}_{fM}(\omega)}\mathfrak{P}(M) + \frac{\boldsymbol{W}(M)}{\boldsymbol{H}_{fM}(\omega)}\int_{S_i(\Gamma_M)}\eta'(\mathfrak{r}_{MM'})\mathfrak{T}(MM')dS_{M'}.$$

Nur haben wir in (13) das M' der Gleichung (10) mit M und das M'' mit M' vertauscht und einen Faktor $\boldsymbol{W}(M)$ beigegeben, der ausserhalb σ gleich 1, innerhalb derselben gleich 0 ist; diese Ab-

änderungen zielen natürlich darauf ab, die Analogie von (12) und (13) besser zum Ausdruck zu bringen.

Wenn man eine Funktion von M durch die Gleichung:

$$(14) \qquad a(M) = \frac{4\pi}{3}\frac{n^2+2}{n^2-1}\left\{\frac{W(1)}{H_1(\omega)} + \ldots + \frac{W(s)}{H_s(\omega)} + \frac{\boldsymbol{W}(M)}{\boldsymbol{H}_{fM}(\omega)}\right\}$$

definiert und in analoger Weise eine Funktion von M und M' durch die Gleichung

$$(15) \qquad \mathfrak{B}(MM') = \sum \frac{W_{\nu_i}\mathfrak{T}}{H},$$

so können sämtliche Gleichungen (12) und die Gleichung (13) in einer einzigen Gleichung zusammengefasst werden

$$(16) \qquad \mathfrak{P}_f(M) = a(M)\mathfrak{P}(M) + \int_{S_i(\Gamma_M)} \mathfrak{B}(MM')\,dS_{M'}.$$

Unter Berücksichtigung der Definition der W ergibt sich in der Tat unmittelbar aus (14) und (15), dass (16) für jedes M in den Verschiebungsbezirken oder ausserhalb der Wirkungsfläche die richtige Gleichung liefert und in den Zwischenräumen zwischen den Verschiebungsbezirken und der Wirkungsfläche $\mathfrak{P}_f = 0$ ergibt.

Die Gleichung (16) ist eine Vektorgleichung, die mit drei Gleichungen mit drei unbekannten Funktionen gleichbedeutend ist. Setzen wir nämlich

$$\mathfrak{P}_{fx}(M') = u_1(M');\ \mathfrak{P}_{fy}(M') = u_2(M');\ \mathfrak{P}_{fz}(M') = u_3(M');$$

$$a(M)\mathfrak{P}_x(M) = \varphi_1(M);\ a(M)\mathfrak{P}_y(M) = \varphi_2(M);\ a(M)\mathfrak{P}_z(M) = \varphi_3(M);$$

und ferner gemäss (15) und (4):

$$\mathfrak{B}_x(MM') = K_{11}(MM')u_1(M') + K_{12}(MM')u_2(M') + K_{13}(MM')u_3(M');$$

usw., so wird (16) lauten

$$u_1(M) = \varphi_1(M) + \int_{S_i(\Gamma_M)} \sum_1^3 (i)\, K_{1i}(MM')\, u_i(M')\, dS_{M'};$$

$$u_2(M) = \varphi_2(M) + \int_{S_i(\Gamma_M)} \sum_1^3 (i)\, K_{2i}(MM')\, u_i(M')\, dS_{M'};$$

$$u_3(M) = \varphi_3(M) + \int_{S_i(\Gamma_M)} \sum_1^3 (i)\, K_{3i}(MM')\, u_i(M')\, dS_{M'}.$$

Hier ist die Kugel Γ_M mit M beweglich. Unser System wird sich deshalb namentlich mit den z. B. von Hertz[1] untersuchten Integralgleichungen mit konstanter Differenz zwischen den Grenzen berühren und kann leicht auf ein System von Integralgleichungen vom zweiten Typus Volterras reduziert werden[2]; es lässt sich folglich auch in der aus der Theorie der Integralgleichungen bekannten Weise auflösen.

Als erste Annäherung setzen wir

$$\overset{(0)}{\mathfrak{P}}_f(M) = a(M)\mathfrak{P}(M) \tag{17}$$

und erhalten sodann als zweite Annäherung

$$\overset{(1)}{\mathfrak{P}}_f(M) = \overset{(0)}{\mathfrak{P}}_f(M) + \int_{S_i(\Gamma_M)} dS_{M'} \Big[\mathfrak{V}(MM') \Big]_{\mathfrak{P}_f(M') = \overset{(0)}{\mathfrak{P}}_f(M')} \tag{18}$$

und endlich allgemein

$$\overset{(n+1)}{\mathfrak{P}}_f(M) = \overset{(0)}{\mathfrak{P}}_f(M) + \int_{S_i(\Gamma_M)} dS_{M'} \Big[\mathfrak{V}(MM') \Big]_{\mathfrak{P}_f(M') = \overset{(n)}{\mathfrak{P}}_f(M')}. \tag{19}$$

Die erste Annäherung entspricht dem Standpunkt derjenigen älteren Dispersionstheorien, welche die elektromagnetische Wech-

[1] P. Hertz, Math. Ann. **65**. p. 1. 1908.

[2] Vgl. z. B. V. Volterra, Leçons sur les équations intégrales, p. 97, Paris, 1913.

selwirkung der Resonatoren eines und desselben Moleküls unberücksichtigt liessen. In der Tat, es kommt durch Integration über das Innere des Moleküls M

$$\int_{S_i(\sigma_M)} \mathfrak{P}_f^{(0)}(M)dS = \mathfrak{P}(M) \int_{S_i(\sigma_M)} a(M)dS$$

oder infolge (14) und (6)

$$\int_{S_i\,\sigma_M} \mathfrak{P}_f^{(0)}(M)dS = \frac{4\pi}{3}\frac{n^2+2}{n^2-1} \sum_1^s{}^{(j)} \frac{1}{H_j(\omega)} \cdot \mathfrak{P}(M).$$

Dieses Integral ist von der Orientierung unabhängig; durch Summation über alle Molekülgattungen gemäss (1) ergibt sich folglich

$$\mathfrak{P}(M) = \frac{4\pi}{3}\frac{n^2+2}{n^2-1} \sum_1^n{}^{(n)} \sum_1^s{}^{(j)} \frac{N_n}{H_j(\omega)}\, \mathfrak{P}(M)$$

$$\therefore \frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} \sum_1^n{}^{(n)} \sum_1^s{}^{(j)} \frac{N_n}{H_j(\omega)};$$

d. h. das Lorentz-Lorenzsche Gesetz, und zwar als unabhängig von der Form der Wirkungsfläche und der gegenseitigen Anordnung der Moleküle.

Die zweite Annäherung (18) geht einen Schritt über jene Theorien hinaus. Die Funktion hinter dem Integralzeichen im letzten Gliede von (18) ist infolge (15) und (4) vom Typus

$$I_1(MM')\mathfrak{P}(M') + I_2(MM')\mathfrak{r}_{MM'} \cdot \mathfrak{r}_{MM'} \times \mathfrak{P}(M'),$$

wobei die Funktionen I_1 und I_2 gegen Drehungen des Moleküls M invariant sind. Da der Mittelwert von $\mathfrak{r} \cdot \mathfrak{r} \times \mathfrak{P}$ über alle Orientierungen $\frac{r^2\mathfrak{P}}{3}$ beträgt, so ergibt sich unschwer als zweite Annäherung für den Lorentzschen Bruch

$$(20) \qquad \frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3}\left\{\sum_1^n{}^{(n)} \sum_1^s{}^{(j)} \frac{N_n}{H_j(\omega)} + \right.$$

$$\left. + \sum_1^n{}^{(n)} N_n \int_{S_i(\Gamma_M)} [I_1(MM') + \frac{r^2_{MM'}}{3} I_2(MM')]_2 dS_{M'} \right\}.$$

Die Funktionen $I_{MM'}$ beruhen nicht nur auf der Anordnung der Resonatoren innerhalb des betreffenden Moleküls, sondern auch auf der Verteilung und den Eigenschaften der Materie im Gebiet zwischen σ und Γ, sind mithin ganz besonders von der Gestalt der Wirkungsfläche abhängig. *Die Deformationen der Wirkungsfläche durch Änderung der Temperatur, des Druckes oder der Zusammensetzung des Flüssigkeitsgemisches müssen also Abweichungen vom Lorenz-Lorentzschen Gesetz herbeiführen.*

Die folgenden Annäherungen geben (20) noch weitere Glieder desselben Charakters an, welche für *quantitative* Untersuchungen natürlich berücksichtigt werden müssten. Da eine quantitative Behandlung indessen schon in Anbetracht des Mangels an Kenntnissen über die Molekülstruktur zurzeit unmöglich sein dürfte, müssen wir uns hier mit den obigen qualitativen Ergebnissen begnügen.

§ 3. Die natürliche Drehung der Polarisationsebene.

Man erkennt leicht, dass die durch das geschilderte Verfahren errechneten Glieder in der Reihenentwickelung für $\mathfrak{P}_f$ nach Mittelung über die Orientierung alle die gleiche Richtung wie $\mathfrak{P}$ besitzen. Unter solchen Verhältnissen kommt keine Drehung zustande.

Andersartige Resultate ergeben sich, wenn Entfernungen von der Grössenordnung der Moleküldimensionen neben der Wellenlänge nicht vernachlässigt werden. Es ist alsdann nötig, im Ausdruck (3) der erregenden Kraft für $\mathfrak{P}$ die Formel (2) zu benutzen und dabei die Veränderung der Grösse $\chi_n \mathfrak{R} \times \mathfrak{s}$ von dem einen Resonator zum anderen zu berücksichtigen; und in ähnlicher Weise setzen wir für die Schwingungen der Polarisation innerhalb Γ

$$\mathfrak{P}_f = \mathfrak{D}_f e^{i(\omega t - \chi_n \mathfrak{R} \times \mathfrak{s})},$$

wobei wir am besten den Koordinatenanfangspunkt irgendwohin innerhalb von T verlegen. Zur Vereinfachung verwenden wir jedoch für die Exponentialfunktion den angenäherten Ausdruck

$$e^{-i\chi n\mathfrak{R}\times\mathfrak{s}} = 1 - i\chi n\mathfrak{R}\times\mathfrak{s}.$$

In derselben Weise erweitern wir den Ausdruck (4):

$$\mathrm{rot}_M\,\mathrm{rot}_M \frac{\mathfrak{P}_{fM'}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r} = -\left[\left(\frac{(i\chi)^2}{r}+\frac{i\chi}{r^2}+\frac{1}{r^3}\right)\mathfrak{D}_f(M) -\right.$$

$$\left. -\frac{\mathfrak{r}}{r^2}\left(\frac{(i\chi)^2}{r}+\frac{3i\chi}{r^2}+\frac{3}{r^3}\right)(\mathfrak{r}\times\mathfrak{D}_f(M))\right] e^{-i\chi(r_{MM'}+n\mathfrak{r}_{MM'}\times\mathfrak{s})},$$

oder, wenn Grössen von der Ordnung $\chi^2 r^2$ neben 1 als verschwindend klein angesehen werden:

$$\mathfrak{T}(MM')\,.\,(1 - i\chi n\mathfrak{r}_{MM'}\times\mathfrak{s}),$$

worin $\mathfrak{T}$ dieselbe Bedeutung wie in (4) hat und $\mathfrak{r}_{MM'}$, wie bisher, von M nach M' weist.

Die Rechnungen finden sodann wie in § 1 statt und man bekommt anstelle der Gleichung (16)

$$(21)\quad \mathfrak{D}_f(M) = a(M)\mathfrak{D}(M) - \int_{S_i(T_M)} \mathfrak{B}(MM')(1 - i\chi n\mathfrak{r}_{MM'}\times\mathfrak{s})\,dS_{M'}.$$

Hier ist das Glied $i\chi n\mathfrak{r}\times\mathfrak{s}$ neben 1 klein und man kann deswegen die im vorigen Paragraphen aufgefundenen Werte des Vektors $\mathfrak{D}_f$ als eine gute erste Annäherung betrachten, die wir weiterhin durch einen Index 0 bezeichnen. In Anschluss an die früheren Theorien setzen wir

$$\mathfrak{D}_f = \mathfrak{D}^0_f + \mathfrak{D}'_f$$

und bestimmen darauf $\mathfrak{D}'_f$ durch die Gleichung

$$\mathfrak{D}'_f(M) = -i\chi n \int_{S_i\,\Gamma_M} \left[\mathfrak{B}(MM')\right]_{\mathfrak{D}^0_f} \cdot \mathfrak{v}_{MM'} \times \mathfrak{s} dS' +$$

$$+ \int_{S_i\,\Gamma_M} \left\{ \left[\mathfrak{B}(MM')\right]_{\mathfrak{D}_f} - \left[\mathfrak{B}(MM')\right]_{\mathfrak{D}^0_f} \right\} dS_{M'}$$

eine Beziehung, welcher, weil (4) in bezug auf $\mathfrak{P}_f$ linear ist, auch die folgende Gestalt gegeben werden kann:

$$\mathfrak{D}'_f(M) = -i\chi n \int_{S_i\,\Gamma_M} \left[\mathfrak{B}(MM')\right]_{\mathfrak{D}^0_f} \cdot \mathfrak{v}_{MM'} \times \mathfrak{s} dS' + \tag{22}$$

$$+ \int_{S_i(\Gamma_M)} \left[\mathfrak{B}(MM')\right]_{\mathfrak{D}'_f} dS_{M'} .$$

(22) und (16) sind Integralgleichungen vom selben Typus und besitzen im besonderen auch alle beide den gleichen Kern. Das als bekannt anzusehende erste Glied an der rechten Seite ist dagegen verschieden.

Wir verkürzen (16) und (22) in leichtverständlicher Weise:

$$\mathfrak{D}^0_f = a\mathfrak{D} + \int_{S_i\,\Gamma_i} \mathfrak{B}(\mathfrak{D}^0_f) dS; \tag{23}$$

$$\mathfrak{D}'_f = \mathfrak{F}(\mathfrak{D}^0_f) + \int_{S_i\,\Gamma} \mathfrak{B}(\mathfrak{D}'_f) dS; \tag{24}$$

und schreiben ferner die Reihenentwicklungen für $\mathfrak{D}^0_f$ und $\mathfrak{D}'_f$ in der Form

$$\mathfrak{D}^0_f = \mathfrak{f}_0(a\mathfrak{D}) + \mathfrak{f}_1(a\mathfrak{D}) + \ldots + \mathfrak{f}_m(a\mathfrak{D}) + \ldots$$

$$\mathfrak{D}'_f = \mathfrak{f}_0(\mathfrak{F}) + \mathfrak{f}_1(\mathfrak{F}) + \ldots + \mathfrak{f}_n(\mathfrak{F}) + \ldots$$

worin die Funktion $\mathfrak{f}_0$ kein Integrationszeichen besitzt, die Funktion $\mathfrak{f}_1$ eines, die Funktion $\mathfrak{f}_m$ m usf.

Es kommt dann für $\mathfrak{D}'_f$ die Doppelreihe

$$\mathfrak{D}'_f = \sum_0^\infty{}_{(m)} \sum_0^\infty{}_{(n)} \mathfrak{f}_{(n)}\{\mathfrak{F}[\mathfrak{f}_m(a\mathfrak{D})]\}. \tag{25}$$

Man erkennt leicht, dass das allgemeine Glied dieser Reihe hinter einigen Integralzeichen Funktionen von der Form

$$i\chi n I \,.\, \mathfrak{r}_j \,.\, \mathfrak{r}_k \times \mathfrak{s} \,.\, \mathfrak{r}_l \times \mathfrak{D} \tag{26}$$

enthält, worin wieder I gegen Drehungen des Moleküls invariant ist und $\mathfrak{r}_j$, $\mathfrak{r}_k$, $\mathfrak{r}_l$ Vektoren sind, welche je zwei Punkte innerhalb Γ verbinden. Durch Integration von (26) über alle Orientierungen wird erhalten[1]

$$i\chi n \,.\, I \,.\, \frac{1}{6}\, \mathfrak{r}_j \times \mathfrak{r}_k \wedge \mathfrak{r}_l \,.\, \mathfrak{D} \wedge \mathfrak{s},$$

mithin einen auf $\mathfrak{D}$ senkrechten Vektor.

Durch Integration der Funktion $\mathfrak{D}_f$ über das Molekül M und Summation über alle Molekülgattungen erhalten wir endlich

$$\mathfrak{D} = \sum_{(n)} N_n \int_{S_i(\sigma_M)} (\mathfrak{D}^0_f + \mathfrak{D}'_f) dS = A_1 \mathfrak{D} + i\chi n A_2 \mathfrak{D} \wedge \mathfrak{s},$$

worin A_1 und A_2 Konstante bezeichnen, die durch Reihen definiert sind. In der Richtung $\mathfrak{s}$ pflanzen sich folglich links- und rechtszirkularpolarisierte Wellen derselben Frequenz mit verschiedener Geschwindigkeit fort.

Wenn man $\mathfrak{D}_f$ ausserhalb σ_M gleich Null setzt und die Verschiebungsbezirke der Resonatoren immer mehr verkleinert, gelangt man zu den Born-Oseenschen Vorstellungen. Die obige Theorie dürfte indessen zeigen, dass auch das $\mathfrak{D}_f$ ausserhalb der Wirkungsfläche, d. h. die Resonatoren der umgebenden Moleküle, die Schwingungen eines Moleküls beeinflussen können, und da-

[1] Vgl. C. W. Oseen, Ann. d. Phys. **48**. p. 43. 1915

durch auch alle von diesen abhängigen Grössen, wie den Brechungsindex oder die Drehung. Die Gestalt der Wirkungsfläche und ihre Deformationen gelangen also auch im Falle der Drehung zur Geltung und man könnte vielleicht von diesem Standpunkt aus die Abweichungen vom Oseenschen Gesetz verstehen. Quantitatives können wir gleichwohl über jenen Einfluss nicht aussprechen. Unsere Methode ist überdies schon an und für sich qualitativer Natur, obwohl sie desto genauer wird, je enger die Verschiebungsbezirke sind und je dichter die Lagerung der Moleküle ist.

IX. Über die Absorption der Gase in Ultrarot.

§ 1. Die Bewegungsgleichungen der zweiatomigen Molekel im optischen Felde.

Grundgleichungen gemäss III: § 6:

$$\mathfrak{w} = \mathfrak{w}(0) + \int_0^t \dot{\mathfrak{w}}\,dt; \tag{1}$$

$$\mathfrak{r} = \mathfrak{r}(0) + \int_0^t \mathfrak{w}\wedge\mathfrak{r}\,dt; \quad |\mathfrak{r}| = 1; \tag{2}$$

$$J\dot{\mathfrak{w}} = p\,.\,\mathfrak{r}\wedge\mathfrak{E}' - \dot{J}\mathfrak{w}\,. \tag{3}$$

Wir nehmen an, dass wir eine erste Annäherung $\mathfrak{r}^{(0)}$, $\mathfrak{w}^{(0)}$ besitzen, welche bereits hinreichend genau ist, um den Beziehungen:

$$\mathfrak{s},\ \frac{\dot{\mathfrak{s}}}{\mathfrak{w}}\ \text{und}\ \frac{\ddot{\mathfrak{s}}}{\mathfrak{w}^2}\ \text{kleine Zahlen} \tag{4}$$

Gewähr zu leisten, wo

$$\mathfrak{s} = \mathfrak{r} - \mathfrak{r}^{(0)}. \tag{5}$$

Da nun

$$\dot{\mathfrak{r}} = \mathfrak{w}\wedge\mathfrak{r};\ \dot{\mathfrak{r}}^{(0)} = \mathfrak{w}^{(0)}\wedge\mathfrak{r}^{(0)}; \tag{6}$$

so kommt durch Ableitung der Gleichung (5)

$$\mathfrak{w}\wedge\mathfrak{r} = \mathfrak{w}^{(0)}\wedge\mathfrak{r}^{(0)} + \dot{\mathfrak{s}}\,. \tag{7}$$

Es folgt ferner durch vektorielle Multiplikation der letzten Gleichung mit r, unter Benutzung eines wohlbekannten Vektorsatzes:

$$\mathfrak{w} = \mathfrak{w}^{(0)} . \mathfrak{r} \times \mathfrak{r}^{(0)} - \mathfrak{r}^{(0)} . \mathfrak{r} \times \mathfrak{w}^{(0)} + \mathfrak{r} \wedge \dot{\mathfrak{s}} ;$$

oder, weil $\mathfrak{r}^{(0)} \times \mathfrak{w}^{(0)} = 0$:

$$\mathfrak{w} = \mathfrak{w}^{(0)} (1 + \mathfrak{r}^{(0)} \times \mathfrak{s}) - \mathfrak{r}^{(0)} . \mathfrak{w}^{(0)} \times \mathfrak{s} + \mathfrak{r} \wedge \dot{\mathfrak{s}} ; \tag{8}$$

oder endlich

$$\mathfrak{w} = \mathfrak{w}^{(0)} + \mathfrak{s} \wedge (\mathfrak{w}^{(0)} \wedge \mathfrak{r}^{(0)}) + \mathfrak{r} \wedge \dot{\mathfrak{s}} . \tag{9}$$

Diese Gleichung verknüpft $\mathfrak{w}$ mit $\mathfrak{s}$.

Um die Differentialgleichungen für $\mathfrak{s}$ aufzufinden, leiten wir (9) nach t ab. Unter Berücksichtigung der aus (6) und (7) entspringenden Beziehungen

$$\dot{\mathfrak{s}} \wedge (\mathfrak{w}^{(0)} \wedge \mathfrak{r}^{(0)}) + \dot{\mathfrak{r}} \wedge \dot{\mathfrak{s}} = 0 ;$$

$$\mathfrak{w}^{(0)} \wedge \dot{\mathfrak{r}}^{(0)} = - w^{(0)2} \mathfrak{r}^{(0)} ;$$

erhält man

$$\dot{\mathfrak{w}} = \dot{\mathfrak{w}}^{(0)} + \mathfrak{s} \wedge (\dot{\mathfrak{w}}^{(0)} \wedge \mathfrak{r}^{(0)} - w^{(0)2} \mathfrak{r}^{(0)}) + \mathfrak{r} \wedge \ddot{\mathfrak{s}} . \tag{10}$$

Wenn aber gemäss (4) gewisse kleine Grössen zweiter Ordnung vernachlässigt werden, kann $\mathfrak{r}^{(0)} \times \mathfrak{s} = 0$ gesetzt und in dem letzten Glied in (8) und (10) $\mathfrak{r}^{(0)}$ für $\mathfrak{r}$ geschrieben werden. Dann haben wir einfacher

$$\mathfrak{w} = \mathfrak{w}^{(0)} - \mathfrak{r}^{(0)} . \mathfrak{w}^{(0)} \times \mathfrak{s} + \mathfrak{r}^{(0)} \wedge \dot{\mathfrak{s}} ; \tag{11}$$

$$\dot{\mathfrak{w}} = \dot{\mathfrak{w}}^{(0)} - \mathfrak{r}^{(0)} . \dot{\mathfrak{w}}^{(0)} \times \mathfrak{s} + w^{(0)2} \mathfrak{r}^{(0)} \wedge \mathfrak{s} + \mathfrak{r}^{(0)} \wedge \ddot{\mathfrak{s}} . \tag{12}$$

Werden diese beiden Gleichungen in (3) substituiert, so ergibt sich die Differentialgleichung zweiter Ordnung in Bezug auf t:

$$J . \mathfrak{r}^{(0)} \wedge \ddot{\mathfrak{s}} + \dot{J} . \mathfrak{r}^{(0)} \wedge \dot{\mathfrak{s}} + J w^{(0)2} \mathfrak{r}^{(0)} \wedge \mathfrak{s} - J \mathfrak{r}^{(0)} . \dot{\mathfrak{w}}^{(0)} \times \mathfrak{s} - \tag{13}$$

$$- \dot{J} \mathfrak{r}^{(0)} . \mathfrak{w}^{(0)} \times \mathfrak{s} = \mathfrak{p} . \mathfrak{r}^{(0)} \wedge \mathfrak{E}' - J \dot{\mathfrak{w}}^{(0)} - \dot{J} \mathfrak{w}^{(0)} ,$$

wo wir rechts $\mathfrak{r} \wedge \mathfrak{E}'$ durch $\mathfrak{r}^{(0)} \wedge \mathfrak{E}'$ ersetzt haben, und die Summe der beiden letzten Glieder gleich Null ist. (13) ist die Bestimmungsgleichung für $\mathfrak{s}$.

Um die Rechnungen einfacher zu gestalten, zerlegen wir $\mathfrak{s}$ in zwei Komponenten s_1 und s_2, senkrecht bzw. parallel in Bezug auf $\mathfrak{w}^{(0)}$. Zu dem Ende multiplizieren wir (13) skalar mit $\mathfrak{w}^{(0)}$:

$$J . \mathfrak{w}^{(0)} \times \mathfrak{r}^{(0)} \wedge \ddot{\mathfrak{s}} + \dot{J} \mathfrak{w}^{(0)} \times \mathfrak{r}^{(0)} \wedge \dot{\mathfrak{s}} + J w^{(0)2} \mathfrak{w}^{(0)} \times \mathfrak{r}^{(0)} \wedge \mathfrak{s} = p \mathfrak{w}^{(0)} \times \mathfrak{r}^{(0)} \wedge \mathfrak{E}'.$$

Sodann gehen wir durch die Substitution

$$\dot{\mathfrak{s}}' = \dot{\mathfrak{s}} - \mathfrak{w}^{(0)} \wedge \mathfrak{s} ; \quad \ddot{\mathfrak{s}}' = \ddot{\mathfrak{s}} - \mathfrak{w}^{(0)} \wedge \dot{\mathfrak{s}}$$

auf ein bewegliches, mit $\mathfrak{r}^{(0)}$ fest verbundenes System über und setzen zugleich

$$w^{(0)} s_1 = \mathfrak{w}^{(0)} \times \mathfrak{r}^{(0)} \wedge \mathfrak{s}' .$$

Wir erhalten dann die einfache Beziehung

$$(14) \qquad J \ddot{s}_1 + \dot{J} \dot{s}_1 = \frac{p}{w^{(0)}} \cdot \mathfrak{w}^{(0)} \times \mathfrak{r}^{(0)} \wedge \mathfrak{E}' .$$

Wird hingegen (13) mit $\mathfrak{r}^{(0)} \times \mathfrak{w}^{(0)} \wedge$ multipliziert, so kommt

$$(15) \qquad J \ddot{s}_2 + \dot{J} \dot{s}_2 + J w^{(0)2} s_2 = \frac{p}{w^{(0)}} ; \ \mathfrak{w}^{(0)} \times \mathfrak{E}' ,$$

wo

$$w^{(0)} s_2 = \mathfrak{w}^{(0)} \times \mathfrak{s} .$$

§ 2. Betrachtung über die Schwingungen im Molekül.

Die kräftefreie Bewegung kann für eine starre Molekel einfach durch einen konstanten Vektor

$$\mathfrak{w}^{(0)} = \mathfrak{W}$$

gekennzeichnet werden. Um den Beobachtungen gerecht zu werden, sind wir jedoch genötigt, Pulsationen des elektrischen Momentes: $p = p_0 + p_1 \sin (ut + \alpha)$ anzunehmen. Es fragt sich dann,

welcher Art diese Schwingungen sind, ob Elektronenschwingungen oder Atomschwingungen. Im letzteren Falle wäre die Molekel nicht mehr starr und $w^{(0)}$ kein konstanter Vektor.

Die Elektronenschwingungen der klassischen Dispersionstheorie sind von vornherein zu verwerfen, weil sie kein Drehmoment erzeugen. Aber auch die Annahme anisotroper Elektronenbindungen ist unmöglich, denn, obgleich dann ein Drehmoment an den einzelnen Molekülen angreift, heben sich die absorbierten (positiven und negativen) Energiebeträge bei der Mittelung heraus.

Es bleiben dann nur die Schwingungen *der Atome* innerhalb des Moleküls übrig, diejenige Annahme also, welche seit Drude landläufig ist, ohne dass man jedoch etwas Näheres über den Absorptionsmechanismus hat aussagen können. Die Entstehungsweise derartiger Schwingungen ist in diesem Zusammenhange gleichgültig: man kann sich etwa vorstellen, dass sie durch Stösse erregt werden.

Infolge der mechanischen und elektrischen Natur des Moleküls sind die Atomschwingungen verschiedenen Bedingungen unterworfen.

Die kinetische Energie des pulsierenden Moleküls ist

$$\frac{m}{2}\left(\dot{a}^2 + a^2 w^{(0)2}\right),$$

worin a den Abstand der beiden Moleküle 1 und 2 bezeichnet und m als Abkürzung für den Bruch

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

eingeführt worden ist. Die potentielle Energie ist

$$\frac{e_1 e_2}{a} - U(a),$$

in welchem Ausdruck das zweite Glied die durch den Elektronenverband herbeigeführte potentielle Energie des Atompaares ist. Es folgt

$$m\ddot{a} = m a w^{(0)2} + \frac{e_1 e_2}{a^2} + \frac{dU}{da}.$$

Es sei a_0 der Abstand im *ungestörten* Zustande und $w_0^{(0)}$ die entsprechende Drehgeschwindigkeit. Dann ist, weil $\ddot{a}$ in diesem Falle gleich Null ist

$$ma_0 w_0^{(0)2} + \frac{e_1 e_2}{a_0^2} + \left(\frac{dU}{da}\right)_{a=a_0} = 0 .$$

Wenn wir setzen

$$q = a - a_0$$

muss folglich q der Gleichung

$$m\ddot{q} = -\mu_1 q - \mu_2 q^2 - \ldots$$

genügen, wo

$$(16) \qquad \left| \begin{array}{l} \mu_1 = \dfrac{2e_1 e_2}{a_0^3} - \left[\dfrac{d}{da}\left(maw^{(0)2} + \dfrac{dU}{da}\right)\right]_{a=a_0} \\ \mu_2 = -\dfrac{1}{2}\left[\dfrac{d^2}{da^2}\left(\dfrac{e_1 e_2}{a^2} + maw^{(0)2} + \dfrac{dU}{da}\right)\right]_{a=a_0} . \end{array} \right.$$

Wir haben also eine Schwingungsgleichung mit einer quasi-elastischen Kraft aufgefunden, deren erster Term

$$(17) \qquad \frac{2e_1 e_2}{a_0^3} \quad (e_1 \text{ und } e_2 \text{ positiv})$$

ist. Eine Überschlagsrechnung zeigt, dass dieser auch von der richtigen Grössenordnung ist. Dazu haben wir allerdings noch einige Glieder, von denen wir wenig wissen. Sie dürfen offenbar höchstens die Grössenordnung (17) erreichen, wofern die Atomschwingungen überhaupt möglich sein sollen. Diese sind jedoch jedenfalls nicht rein harmonisch und es wäre daher zu erwarten, dass Oberschwingungen auftreten könnten. Möglicherweise wäre die Ursache der schwachen Absorptionsbande von CO bei $\lambda = 2.35\ \mu$, nahezu der doppelten Frequenz der Hauptbande des Gases, in dieser Richtung zu suchen[1].

[1] E. C. Kemble, Phys. Rev. (2) 8. p. 689. 1916.

Die Schwingungsgleichung kann vermittels eines Näherungsverfahrens integriert werden[1]. Wenn man bei den zweiten Potenzen in Bezug auf die Amplitude stehen bleibt, so kommt

$$q = a_1 \sin(\omega t + \alpha) - \frac{\mu_2 a_1^2}{2\mu_1}\left[1 + \frac{1}{3}\cos 2(\omega t + \alpha)\right]; \quad \omega^2 = \frac{\mu_1}{m};$$

wo a_1 die Amplitude der Grundschwingung bezeichnet.

Das Trägheitsmoment erhält alsdann den Ausdruck

$$J = J_0 [\psi(t)]^2,$$

wo

$$\psi(t) = 1 + \varepsilon \sin(\omega t + \alpha) + \varrho\varepsilon^2\left(1 + \frac{1}{3}\cos 2(\omega t + \alpha)\right);$$

$$\varepsilon = \frac{a_1}{a_0}; \quad \varrho = -\frac{a_0\mu_2}{2\mu_1};$$

und J_0 das Trägheitsmoment im ungestörten Zustande bedeute. Ist w_0 der Drehvektor für $J = J_0$, so ergibt sich ferner vermöge des Flächensatzes für den Drehvektor der kräftefreien Bewegung

$$w^{(0)} = \frac{J_0}{J} w_0 = \frac{w_0}{[\psi(t)]^2},$$

und die mittlere Winkelgeschwindigkeit wird in der gleichen Annäherung wie bisher

$$w^{(0)} = w_0\left\{1 + \left(\frac{3}{2} - 2\varrho\right)\varepsilon^2\right\}.$$

Die Lage der Molekülachse $r^{(0)}$ wird endlich durch Angabe des Winkels φ zwischen $r^{(0)}$ und der Initiallage $r^{(0)}(0)$ festgelegt:

$$\varphi = \int_0^t \frac{w_0 dt}{[\psi(t)]^2}, \tag{18}$$

[1] Vgl. Lord Rayleigh, Theorie des Schalles I. p. 88. Braunschweig, 1879.

oder in genügender Annäherung, weil u in Wirklichkeit stets gross gegen w_0 ist:

$$\varphi = \beta_0 w_0 t, \tag{19}$$

wo

$$\beta_0 = 1 + \left(\frac{3}{2} + \frac{a_0 \mu_2}{\mu_1}\right) \varepsilon^2. \tag{20}$$

Es versteht sich von selbst, dass durch die obigen Rechnungen über die Stabilität der Schwingungen nichts bewiesen ist. Wir müssen, nach wie vor, die Schwingungen als eine Hypothese ansehen, die freilich durch die Experimente sehr nahe gelegt wird.

Existieren die Schwingungen aber, dann müssen sie von dem veränderlichen elektrischen Moment

$$\frac{e_1 m_2 - e_2 m_1}{m_1 + m_2} \mathfrak{q}$$

begleitet sein, wozu noch etwa ein Beitrag von den Elektronen kommen kann. Wenn wir uns bezüglich des elektrischen Momentes mit Grössen erster Ordnung in Bezug auf $\mathfrak{q}$ begnügen, so ist im Ausdrucke $p_0 + p_1 \sin(ut + \alpha)$ für das elektrische Moment

$$p_1 = \frac{e_1 m_2 - e_2 m_1}{m_1 + m_2} a_1. \tag{21}$$

§ 3. Auflösung von (14) und (15).

Wir nehmen an, dass die erregende Kraft $\mathfrak{E}'$ rein periodisch ist:

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{E} \cos(\omega t + \gamma)$$

und dass $\mathfrak{E}_1$ die Komponente von $\mathfrak{E}$ senkrecht auf $w^{(0)}$ ist. Der Winkel zwischen $\mathfrak{E}_1$ und $\mathfrak{x}(0)$ sei $\varkappa$. Die Differentialgleichungen (14) und (15) lauten dann unter Berücksichtigung der im vorigen Paragraphen abgeleiteten Werte von J und $w^{(0)}$:

$$\ddot{s}_1 + \frac{2\psi'(t)}{\psi(t)} \dot{s}_1 = -\frac{p_0 + p_1 \sin(ut + \alpha)}{J_0 [\psi(t)]^2} G_1 \cos(\omega t + \gamma) \sin(\varphi(t) + \varkappa); \tag{22}$$

$$(23)\quad \ddot{s}_2 + \frac{2\psi'(t)}{\psi(t)}\dot{s}_2 + \frac{w_0^2}{[\psi(t)]^4}s_2 = \frac{p_0 + p_1 \sin(\omega t + \alpha)}{J_0[\psi(t)]^2} G_2 \cos(\omega t + \gamma);$$

wo $\varphi(t)$ durch (18) angegeben ist.

Die homogene Differentialgleichung

$$\frac{d^2y}{dt^2} + \frac{2\psi'(t)}{\psi(t)}\frac{dy}{dt} = 0$$

hat die Lösung

$$y = C_1 \int_0^t \frac{dt}{[\psi(t)]^2} + C_2;$$

und die homogene Differentialgleichung

$$\frac{d^2y}{dt^2} + \frac{2\psi'(t)}{\psi(t)}\frac{dy}{dt} + \frac{w_0^2}{[\psi(t)]^4}y = 0$$

hat die Lösung

$$y = C_1 \cos\left\{\int_0^t \frac{w_0 dt}{[\psi(t)]^2}\right\} + C_2 \sin\left\{\int_0^t \frac{w_0 dt}{[\psi(t)]^2}\right\}$$

oder infolge (18)

$$y = C_1 \cos\varphi(t) + C_2 \sin\varphi(t).$$

Die Anfangsbedingungen sind gemäss (5) und (7)

$$s = 0;\ \dot{s} = 0.$$

Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen folgt:

$$(24)\quad s_1 = -\frac{G_1}{J_0}\int_0^t \frac{dt}{[\psi(t)]^2}\int_0^t (p_0 + p_1 \sin(\omega t + \alpha))\cos(\omega t + \gamma)\sin(\varphi(t) + \varkappa)dt;$$

$$(25)\quad s_2 = \frac{G_2}{J_0 w_0}\sin\varphi(t)\int_0^t (p_0 + p_1 \sin(\omega t + \alpha))\cos(\omega t + \gamma)\cos\varphi(t)dt$$

$$- \frac{G_2}{J_0 w_0}\cos\varphi(t)\int_0^t (p_0 + p_1 \sin(\omega t + \alpha))\cos(\omega t + \gamma)\sin\varphi(t)dt.$$

In (24) und (25) substituieren wir nun den Näherungswert (19):

$$\varphi(t) = \beta_0 w_0 t \tag{26}$$

und entwickeln ferner $[\psi(t)]^{-2}$ in eine Reihe:

$$\frac{1}{[\psi(t)]^2} = \beta_0 + \beta_1 \varepsilon \sin(ut + \alpha) + \beta_2 \varepsilon^2 \cos 2(ut + \alpha) + \ldots \tag{27}$$

wo β_0 die gleiche Bedeutung hat wie in der vorigen Formel und die Werte von β_1 und β_2 nicht angegeben zu werden brauchen.

Durch Einsetzen von (26) und (27) in (24) und (25) und nachherige Integration ergeben sich die zu bestimmenden Grössen s_1 und s_2. Wegen der Länge des Substitutionsresultates verzichten wir jedoch auf dessen Wiedergabe und zwar um so lieber, als es für das Endresultat unnötig ist, alle Glieder zu berechnen. In Bezug auf einige Glieder erkennt man nämlich bereits im Voraus aus ihrer Form, dass sie bei den folgenden Mittelwertbildungen ausfallen werden; andere haben im Nenner solche Kombinationen von ω, u und w_0, dass die betreffenden Glieder für alle ω ausserordentlich klein werden. Die dann noch übrigen Glieder enthalten im Nenner Faktoren wie $\omega - \beta_0 w_0$ oder $\omega - u \pm \beta_0 w_0$, welche für gewisse Frequenzen wohl ausgebildete Maxima bewirken. Nach allen diesen Vernachlässigungen lauten die Ausdrücke für s_1 und s_2:

$$\begin{aligned} s_1 = -\frac{G_1}{4J_0}\Big\{ & \frac{2\beta_0 p_0}{(\omega - \beta_0 w_0)^2}\Big[\sin((\omega - \beta_0 w_0)t + \gamma - \varkappa) - \\ & - (\omega - \beta_0 w_0)t \cos(\gamma - \varkappa) \\ & - \sin(\gamma - \varkappa)\Big] - \frac{\beta_0 p_1}{(\omega - u + \beta_0 w_0)^2}\Big[\cos((\omega - u + \beta_0 w_0)t + \gamma - \alpha + \varkappa) + \\ & + (\omega - u + \beta_0 w_0)t \sin(\gamma - \alpha + \varkappa) \\ & - \cos(\gamma - \alpha + \varkappa)\Big] + \frac{\beta_0 p_1}{(\omega - u - \beta_0 w_0)^2}\Big[\cos((\omega - u - \beta_0 w_0)t + \gamma - \alpha - \varkappa) + \\ & + (\omega - u - \beta_0 w_0)t \sin(\gamma - \alpha - \varkappa) \\ & - \cos(\gamma - \alpha - \varkappa)\Big]\Big\}; \end{aligned} \tag{28}$$

$$(29)\quad s_2 = -\frac{G_2}{2J_0 w_0}\Big\{\frac{p_0}{\omega-\beta_0 w_0}\Big(\cos(\omega t+\gamma)-\cos(\beta_0 w_0 t+\gamma)\Big)+$$

$$+\frac{p_1}{2(\omega-u+\beta_0 w_0)}\cdot\Big(\sin[(\omega-u)t+\gamma-\alpha]+\sin(\beta_0 w_0 t+\alpha-\gamma)\Big)-$$

$$-\frac{p_1}{2(\omega-u-\beta_0 w_0)}\Big(\sin[(\omega-u)t+\gamma-\alpha]-\sin(\beta_0 w_0 t+\gamma-\alpha)\Big)\Big\}.$$

§ 4. Die Absorption rotierender Gasmoleküle.

Die von einer Molekel während des Zeitintervalls 0 bis τ aufgenommene Energie ist nach III: (67)

$$\Delta A = \int_0^\tau \mathfrak{w}\times\mathfrak{N}(\mathfrak{r})dt\,.$$

Dieses Integral wollen wir ermitteln, so weit als es auf Grössen ersten Grades in $\mathfrak{s}$ beruht; die Glieder zweiten Grades werden dagegen vernachlässigt.

Wir haben zunächst nach § 1:

$$\mathfrak{N}(\mathfrak{r}) = \mathfrak{p}\,.\,\mathfrak{r}\wedge\mathfrak{E}' = \mathfrak{p}\,.\,\mathfrak{r}^{(0)}\wedge\mathfrak{E}' + \mathfrak{p}\,.\,\mathfrak{s}\wedge\mathfrak{E}';$$

$$\mathfrak{w} = \mathfrak{w}^{(0)} - \mathfrak{r}^{(0)}\,.\,\mathfrak{w}^{(0)}\times\mathfrak{s} + \mathfrak{r}^{(0)}\wedge\dot{\mathfrak{s}};$$

mithin in der beabsichtigten Annäherung

$$\Delta A = \int_0^t p\{\mathfrak{w}^{(0)}\times\mathfrak{r}^{(0)}\wedge\mathfrak{E}' + \mathfrak{w}^{(0)}\times\mathfrak{s}\wedge\mathfrak{E}' + \dot{\mathfrak{s}}\times\mathfrak{E}'\}\,dt$$

wo, wie vorher

$$p = p_0 + p_1\sin(ut+\alpha);\quad \mathfrak{E}' = \mathfrak{E}\cos(\omega t+\gamma);$$

und folglich

$$(30)\quad \Delta A = \int_0^\tau\{\mathfrak{w}^{(0)}\times\mathfrak{r}^{(0)}\wedge\mathfrak{E} + \mathfrak{w}^{(0)}\times\mathfrak{s}\wedge\mathfrak{E} + \dot{\mathfrak{s}}\times\mathfrak{E}\}\{p_0\cos(\omega t+\gamma)+$$

$$+\frac{p_1}{2}\Big[\sin[(\omega+u)t+\gamma+\alpha]-\sin[(\omega-u)t+\gamma-\alpha]\Big]\Big\}\,dt.$$

Das schnell veränderliche Glied der Frequenz $\omega + u$ ergibt nach der Integration lauter sehr kleine Glieder, welche $\omega + u$ im Nenner enthalten, und kann daher gestrichen werden.

Die Lösungen (28) und (29) sollen nun in (30) substituiert werden. Dadurch würde ein langer Ausdruck entstehen, dessen Glieder nur zum Teil den endgültigen Mittelwert der absorbierten Energiemenge merklich beeinflussen. In Bezug auf einige Glieder ersieht man nämlich, bereits im Voraus, dass sie bei der Mittelung über alle Orientationen restlos verschwinden; andere erhalten sehr grosse Nenner und können deswegen vernachlässigt werden. Wir schreiben nur die viel einfachere Formel auf, welche durch Mittelung über $\varkappa$, d. h. über alle möglichen Anfangslagen der Molekülachse in ihrer Ebene, entsteht.

Wenn wir setzen

$$v = \omega - \beta_0 w_0; \qquad x = vt; \qquad \xi = v\tau;$$
$$v' = \omega - u + \beta_0 w_0; \quad x' = v't; \quad \xi' = v'\tau;$$
$$v'' = \omega - u - \beta_0 w_0; \quad x'' = v''t; \quad \xi'' = v''\tau;$$

so ergibt sich

$$\Delta A(\varkappa) = \frac{p_0^2 \beta_0}{8 J_0 v^2} \int_0^{\xi} dx \left[\frac{\beta_0 w_0}{v} G_1^2 (\sin x - x \cos x) - (G_1^2 - 2G_2^2) \sin x \right]$$
$$+ \frac{p_1^2 \beta_0}{32 J_0 v'^2} \int_0^{\xi'} dx' \left[- \frac{\beta_0 w_0}{v'} G_1^2 (\sin x' - x' \cos x') + (G_1^2 + G_2^2) \sin x' \right]$$
$$- \frac{p_1^2 \beta_0}{32 J_0 v''^2} \int_0^{\xi''} dx'' \left[+ \frac{\beta_0 w_0}{v''} G_1^2 (\sin x'' - x'' \cos x'') + (G_1^2 + 2G_2^2) \sin x'' \right].$$

Wenn der Winkel zwischen $w^{(0)}$ und $\mathfrak{G}$ mit ϑ bezeichnet wird, so ist ferner

$$G_1 = G \sin \vartheta; \quad G_2 = G \cos \vartheta;$$

und man erhält durch Mittelung über ϑ und Ausführung der Integration

$$(31) \quad \Delta A(\varkappa, \vartheta) = \frac{p_0^2 \beta_0 G^2}{12 J_0 v^2} \left\{ \frac{\beta_0 w_0}{v} (2 - 2\cos\xi - \xi \sin\xi) + 2(1 - \cos\xi) \right\}$$
$$+ \frac{p_1^2 \beta_0 G^2}{48 J_0 v'^2} \left\{ - \frac{\beta_0 w_0}{v'} (2 - 2\cos\xi' - \xi' \sin\xi') + 2(1 - \cos\xi') \right\}$$
$$- \frac{p_1^2 \beta_0 G^2}{48 J_0 v''^2} \left\{ + \frac{\beta_0 w_0}{v''} (2 - 2\cos\xi'' - \xi'' \sin\xi'') + 2(1 - \cos\xi'') \right\}.$$

Der erste Term dieser Gleichung rechts entspricht der Formel (21) in der (zweiten) Theorie Plancks[1] über diesen Gegenstand.

Die freie Laufdauer eines Moleküls variiert nach den Gesetzen des Zufalls. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül während der Zeit dt einen Stoss erleidet, ist eine etwas verwickelte Funktion[2] $m_u dt$ der translatorischen Geschwindigkeit u des Moleküls. Für das folgende ist es indessen gestattet, m_u durch seinen Mittelwert zu ersetzen

$$m = \pi N \sigma^2 \bar{u} \sqrt{2} = 4 \sqrt{\frac{\pi k T}{\mu}} N \sigma^2 , \tag{32}$$

wo $\bar{u}$ die mittlere Molekülgeschwindigkeit, μ die Masse und σ diejenige Grösse ist, welche in der kinetischen Gastheorie Moleküldurchmesser genannt wird. In dem Zeitelement dt entstehen mithin im Mittel

$$mNW(w_0)d\tau$$

Moleküle der Frequenz w_0 infolge der Stösse. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Molekül während der Zeitdauer τ frei bewegt, aber sodann in dem nächsten Zeitelement dt einen Stoss erfährt, ist ferner:

$$me^{-m\tau}dt .$$

Von den Molekülen (32), die zur Zeit $t - \tau$ zu absorbieren anfingen, beendigen somit

$$m^2 e^{-m\tau} d\tau N W(w_0) dt$$

Moleküle ihren freien Lauf in dem Zeitintervall dt. Nach (31) wird zugleich durch sie die Energiemenge

$$\overline{\Delta A}(\tau) . m^2 e^{-m\tau} d\tau N W(w_0) dt .$$

zur Absorption gebracht.

Die Absorption eines gaserfüllten Volumelementes dS wird daher

$$A = dSdt . \sum_{w_0} N W(w_0) \int_0^\infty d\tau \left\{ \overline{\Delta A}(\tau) . m^2 e^{-m\tau} \right\} ;$$

[1] M. Planck, Ann. d. Phys. **53**. p. 245. 1917.

[2] Vgl. z. B. L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie I, p. 66. Lpz. 1910.

die Energie, welche pro sec und cm² das Gas durchstrahlt, ist andererseits nach IV: § 7, hinreichend genau.

$$\frac{2\pi cn}{(n^2-1)^2}\mathfrak{D}^2 = \frac{9n}{(n^2+2)^2}\cdot\frac{c}{8\pi}\mathfrak{G}^2$$

oder noch: $\frac{cG^2}{8\pi}$. Man bekommt also für den Absorptionskoeffizienten des Gases, wofern er auf dem obigen Absorptionsmechanismus beruht:

$$\alpha = \frac{8\pi}{cG^2}\sum_{w_0} NW(w_0)\int_0^\infty d\tau\left\{\overline{\Delta A}(\tau)\,.\,m^2e^{-m\tau}\right\}. \tag{33}$$

Um die Integration über τ zu erledigen, müssen die Integrale

$$H_1 = \int_0^\infty (1-\cos\xi)\,e^{-m\tau}d\tau\,;\quad H_2 = \int_0^\infty \xi\sin\xi e^{-m\tau}d\tau\,;$$

aufgefunden werden. Bekanntlich ist

$$\int\cos y e^{-\alpha y}dy = -\frac{e^{-\alpha y}}{\alpha^2+1}(\alpha\cos y - \sin y)\,; \tag{34}$$

und

$$\int\sin y e^{-\alpha y}dy = -\frac{e^{-\alpha y}}{\alpha^2+1}(\alpha\sin y + \cos y)\,. \tag{35}$$

Da $\xi = v\tau$, erhalten wir unmittelbar mittels (34)

$$H_1 = \frac{v^2}{m(m^2+v^2)}.$$

Wir integrieren ferner H_2 partiell und finden unter Benutzung von (35):

$$H_2 = \frac{v^2}{m^2+v^2}\int_0^\infty\left(\cos\xi + \frac{m}{v}\sin\xi\right)e^{-m\tau}d\tau\,,$$

oder nach nochmaliger Benutzung von (34) und (35)

$$H_2 = \frac{2mv^2}{(m^2+v^2)^2}.$$

Der Absorptionskoeffizient lautet folglich gemäss (33) und (31)

$$(36)\qquad \alpha = \frac{4\pi}{3}\frac{\beta_0 p_0^2 mN}{cJ_0}\sum_{w_0}\left[+\frac{\beta_0 w_0 v}{(m^2+v^2)^2}+\frac{1}{m^2+v^2}\right]W(w_0)$$

$$+\frac{\pi}{3}\frac{\beta_0 p_1^2 mN}{cJ_0}\sum_{w_0}\left[-\frac{\beta_0 w_0 v'}{(m^2+v'^2)^2}+\frac{1}{m^2+v'^2}\right]W(w_0)$$

$$+\frac{\pi}{3}\frac{\beta_0 p_1^2 mN}{cJ_0}\sum_{w_0}\left[+\frac{\beta_0 w_0 v''}{(m^2+v''^2)^2}+\frac{1}{m^2+v''^2}\right]W(w_0).$$

Weil β_0 von der Amplitude der Atomschwingungen abhängig ist, wäre hier, strenge genommen, noch eine Integration auszuführen oder doch in den Formeln zu markieren. Um die Schreibweise nicht unnütz zu komplizieren, sehen wir indessen davon ab, zumal da das Verteilungsgesetz der Amplituden unbekannt ist.

Gemäss (36) erzeugt jedes w_0 drei Absorptionsstreifen und zwar bei den Frequenzen $\omega = w_0$; $\omega = u - w_0$; $\omega = u + w_0$. Die Glieder

$$(37)\qquad \frac{1}{m^2+v^2},\quad \frac{1}{m^2+v'^2},\quad \frac{1}{m^2+v''^2}$$

bringen eine Absorption zuwege, die bei den erwähnten Frequenzen mehr oder weniger scharfe Maxima besitzt und also genau vom üblichen Typus ist. Die Glieder

$$\frac{\beta_0 w_0 v}{(m^2+v^2)^2}\ \text{usw.}$$

würden dagegen eine Absorption ergeben, die für $v = 0$ gleich Null ist, positiv für $v > 0$ und negativ für $v < 0$; sie entbehren anscheinend jeder Beziehung zur beobachteten Wirklichkeit. Man erkennt indessen, dass diese Glieder desto vollständiger neben den ersten zurücktreten, je grösser m, also der Druck, ist, und je dichter die stabilen w_0 gelegen sind. Bei einem Gase wie HCl, dessen Trägheitsmoment verhältnismässig klein ist und dessen w_0 entsprechend dünn verteilt sind, würden sie jedoch bei niedrigen Drücken allzu gross sein, als dass man sie als belanglos vernachlässigen könnte. Man erkennt aber leicht, dass sie neben der gemäss (37) bewirkten Absorption noch weiter herabgesetzt wer-

den, wenn man die Annahme fallen lässt, dass die Stösse immer den stabilsten mit der kinetischen Gesamtenergie verträglichen Zustand herbeiführen, und statt dessen die unzweifelhaft wahrscheinlichere Annahme macht, dass bloss der stabilste mit der Summe der *Rotationsenergie* der zusammenstossenden Moleküle verträgliche Zustand entsteht; und noch viel mehr würde das der Fall sein, wenn die Stösse wohl in der Regel zu stabileren Zuständen führten, aber doch unter Umständen, irgend ein statistisches Gesetz befolgend, auch zu weniger stabilen. Wir unterdrücken von jetzt ab die fraglichen Glieder und bekommen aus (36) kurz

$$(38)\qquad \alpha = \frac{\pi}{3}\frac{\beta_0 m N}{c J_0}\sum_{w_0}\left\{\frac{4p_0^{\,2}}{m^2+v^2}+\frac{p_1^{\,2}}{m^2+v'^2}+\frac{p_1^{\,2}}{m^2+v''^2}\right\}W(w_0)\,.$$

§ 5. Die Absorption innerhalb einer Absorptionsbande.

Wir setzen gemäss den Ausführungen in III: § 6:

$$(39)\qquad w_0 = (n_1+n_2)\frac{h}{2\pi J_0}$$

$$(40)\qquad W_{n_1n_2} = \frac{p_{n_1n_2}e^{-\frac{U_{n_1n_2}}{kT}}}{\sum_{n_1n_2} p_{n_1n_2}e^{-\frac{U_{n_1n_2}}{kT}}}$$

$$(41)\qquad p_{n_1n_2} = 1\,;\quad n_1 \neq 0\,;\ n_2 \neq 0\,;$$

$$(42)\qquad p_{0,0} = 0\,.$$

Die Summe

$$\sum_{n_1n_2} p_{n_1n_2}e^{-\frac{U_{n_1n_2}}{kT}} = \sum_{n_1n_2} p_{n_1n_2}e^{-\frac{(n_1+n_2)^2h^2}{8\pi^2JkT}}$$

kann vermöge (41) und (42) mit einer einfachen Summe ersetzt werden:

$$Q = \sum_1^\infty (n)(n+1)e^{-\sigma n^2},$$

wo

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 J_0 k T}. \tag{43}$$

Für *HCl* ist σ klein (bei Zimmertemperatur etwa 0.03), für *CO* noch bedeutend kleiner infolge des grossen Trägheitsmomentes dieses Moleküls. Wir begehen darum nur einen ganz kleinen Fehler, wenn wir die Summe durch ein Integral ersetzen

$$Q = \int_{+\frac{1}{2}}^{+\infty} (n+1) e^{-\sigma n^2} dn = \frac{1}{2\sigma} e^{-\frac{\sigma}{4}} + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\sigma}} - \frac{5}{8} e^{-\frac{\sigma}{16}}$$

oder hinlänglich genau

$$Q = \frac{1}{2\sigma} + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\sigma}} - \frac{5}{8}.$$

Die Verteilungsfunktion (40) wird sonach lauten

$$W_n = \frac{(n+1)e^{-\sigma n^2}}{Q} = \frac{2\sigma(n+1)e^{-\sigma n^2}}{1 + \sqrt{\pi\sigma} - \frac{5}{4}\sigma};$$

und folglich tritt an Stelle der Formel (38):

$$\alpha = L \sum_{1}^{\infty(n)} \left\{ \frac{4 p_0^2}{m^2 + (\omega - \beta_0 \mu n)^2} + \frac{p_1^2}{m^2 + (\omega - u + \beta_0 \mu n)^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{p_1^2}{m^2 + (\omega - u - \beta_0 \mu n)^2} \right\} (n+1) e^{-\sigma n^2}; \tag{44}$$

wo

$$L = \frac{\pi}{3} \frac{\beta_0 m N}{c J_0} \frac{2\sigma}{1 + \sqrt{\pi\sigma} - \frac{5}{4}\sigma}; \quad \mu = \frac{h}{2\pi J_0}. \tag{45}$$

Die eingeklammerten Grössen in (44) veranlassen scharfe Maxima von α, wofern m nicht allzu gross ist. Die Grösse $(n+1)e^{-\sigma n^2}$ ist hingegen eine verhältnismässig langsam veränderliche Funktion von n. Wir können daher hier n durch $\frac{\omega}{\beta_0 \mu}$ bzw.

$\frac{|\omega - u|}{\beta_0 \mu}$ ersetzen, müssen dagegen in den erstgenannten Grössen die diskreten Einzelwerte von n beibehalten. Wir erlauben uns zudem noch die Approximation, 1 neben n zu vernachlässigen und β_0 durch 1 zu ersetzen, so dass einfach

$$(n+1)e^{-\sigma n^2} = \frac{\omega}{\mu} e^{-\frac{\omega^2\sigma}{\mu^2}} \text{ bzw. } \frac{|\omega - u|}{\mu} e^{-\frac{(\omega-u)^2\sigma}{\mu^2}}.$$

Demgemäss schreiben wir (44) in der angenäherten Form

$$(46) \quad \alpha = L \Big\{ 4p_0^2 \frac{\omega}{\mu} e^{-\frac{\omega^2\sigma}{\mu^2}} \sum_1^{\infty (n)} \frac{1}{m^2 + (\omega - \beta_0 \mu n)^2} +$$

$$+ p_1^2 \frac{u - \omega}{\mu} e^{-\frac{(u-\omega)^2\sigma}{\mu^2}} \sum_1^{\infty (n)} \frac{1}{m^2 + (\omega - u + \beta_0 \mu n)^2} +$$

$$+ p_1^2 \frac{\omega - u}{\mu} e^{-\frac{(\omega-u)^2\sigma}{\mu^2}} \sum_1^{\infty (n)} \frac{1}{m^2 + (\omega - u - \beta_0 \mu n)^2} \Big\}.$$

Hier treten Summen vom Typus

$$S = \sum_{+1}^{+\infty (n)} \frac{1}{m^2 + (\omega - \beta_0 \mu n)^2}$$

auf. Setzen wir

$$(47) \quad \frac{m}{\beta_0 \mu} = a; \quad \frac{\omega}{\beta_0 \mu} = n_0 + l,$$

wo n_0 eine ganze Zahl und $l < 1$, und ferner

$$q = n_0 - n,$$

so ergibt sich, statt der Summe über n mit den Grenzen $+1$ und $+\infty$, eine Summe über q mit den Grenzen $n_0 - 1$ und $-\infty$, die wir übrigens durch $+\infty$ und $-\infty$ ersetzen können. Es kommt alsdann

$$S = \frac{1}{\beta_0^2 \mu^2} \sum_{-\infty}^{+\infty (q)} \frac{1}{a^2 + (q + l)^2}.$$

Diese Summe haben wir bereits in VI erledigt. Aus dem dortigen Ergebnis folgt

$$S = \frac{1}{\beta_0^2 \mu^2} \frac{\pi}{a} \frac{\sin \text{hyp}\, 2\pi a}{\cos \text{hyp}\, 2\pi a - \cos 2\pi l}.$$

Wir wenden jetzt dieses Resultat auf (46) an:

$$(48) \qquad \alpha = \frac{\pi L}{m\mu^2} \frac{\sin \text{hyp}\, \frac{2\pi m}{\mu}}{\cos \text{hyp}\, \frac{2\pi m}{\mu} - \cos 2\pi l} \left\{ 4 p_0^2 \omega e^{-\frac{\omega^2}{\mu^2}\sigma} - \right.$$

$$\left. + p_1^2 \cdot |\omega - u| \cdot e^{-\frac{(\omega-u)^2\sigma}{\mu^2}} \right\},$$

was unsere Endformel für die Absorption in den ultraroten Banden darstellt. Die von der Amplitude der Atomschwingungen abhängige Grösse β_0, die stets verhältnismässig wenig von Eins abweicht, ist hier durch diesen Näherungswert ersetzt worden; nur muss sie noch bei der Angabe von l nach (47) berücksichtigt werden.

Während der Drucklegung dieser Abhandlung ist in »The Physical Review» eine sehr interessante Arbeit über die ultraroten Absorptionsbanden von Kemble[1] veröffentlicht worden. Die Abhandlung bezieht sich hauptsächlich auf die Verteilung der Streifen innerhalb der Banden. Ich erfahre durch diese Arbeit, dass die Streifen keine exakte Differenzreihe bilden[2]. Die obigen Rechnungen müssten deswegen in diesem Punkte modifiziert werden. Man erkennt jedoch leicht, dass dadurch nur geringfügige Änderungen unserer Ergebnisse herbeigeführt werden.

[1] E. C. Kemble, Phys. Rew. (2), **15**. p. 95. 1920.

[2] J. B. Brinsmade u. E. C. Kemble, Proc. Nat. Acad. Sc. **3**. p. 420. 1917.

X. Über die Dispersion des Lichtes.

§ 1. Die Dispersion eines Gases, dessen Moleküle nur zwei Resonatoren besitzen.

Grundgleichungen nach III: § 7:

$$(1)\qquad \begin{cases} H_1(\omega)\mathfrak{p}_1 = \mathfrak{E}' + \mathrm{rot}_1\,\mathrm{rot}_1 \dfrac{\mathfrak{p}_2\left(t-\dfrac{r}{c}\right)}{r}; \\ H_2(\omega)\mathfrak{p}_2 = \mathfrak{E}' + \mathrm{rot}_2\,\mathrm{rot}_2 \dfrac{\mathfrak{p}_1\left(t-\dfrac{r}{c}\right)}{r}. \end{cases}$$

Weil r neben der Wellenlänge klein ist, kann die Wechselwirkung der Resonatoren als eine rein elektrostatische aufgefasst werden. (1) erhält dann die Gestalt:

$$(2)\qquad \begin{cases} H_1(\omega)\mathfrak{p}_1 = \mathfrak{E}' - \dfrac{1}{r^3}\left(\mathfrak{p}_2 - 3\mathfrak{r}\cdot\dfrac{\mathfrak{r}\times\mathfrak{p}_2}{r^2}\right); \\ H_2(\omega)\mathfrak{p}_2 = \mathfrak{E}' - \dfrac{1}{r^3}\left(\mathfrak{p}_1 - 3\mathfrak{r}\cdot\dfrac{\mathfrak{r}\times\mathfrak{p}_1}{r^2}\right). \end{cases}$$

Das augenblickliche Moment des Moleküls, $\mathfrak{p} = \mathfrak{p}_1 + \mathfrak{p}_2$ ist mit dem Brechungsindex durch die Beziehung

$$(3)\qquad \frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{2\pi N}{3}\int_0^\pi \frac{\mathfrak{p}\times\mathfrak{E}'}{E'}\sin\vartheta d\vartheta,$$

verknüpft, worin ϑ den Winkel zwischen $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{E}'$ bedeutet.

Wird das System (2) zuerst mit $\mathfrak{E}'$, sodann mit $\mathfrak{r}$ skalar multipliziert, so ergeben sich die Gleichungen

$$(4)\quad \begin{cases} H_1(\omega)\mathfrak{p}_1 \times \mathfrak{E}' = E'^2 - \dfrac{1}{r^3}\left[\mathfrak{p}_2 \times \mathfrak{E}' - 3\mathfrak{r} \times \mathfrak{E}' \cdot \dfrac{\mathfrak{r} \times \mathfrak{p}_2}{r^2}\right]; \\ H_2(\omega)\mathfrak{p}_2 \times \mathfrak{E}' = E'^2 - \dfrac{1}{r^3}\left[\mathfrak{p}_1 \times \mathfrak{E}' - 3\mathfrak{r} \times \mathfrak{E}' \cdot \dfrac{\mathfrak{r} \times \mathfrak{p}_1}{r^2}\right]; \\ H_1(\omega)\mathfrak{p}_1 \times \mathfrak{r} = \mathfrak{E}' \times \mathfrak{r} - \dfrac{2}{r^3}\mathfrak{p}_2 \times \mathfrak{r}; \\ H_2(\omega)_2\mathfrak{p} \times \mathfrak{r} = \mathfrak{E}' \times \mathfrak{r} + \dfrac{2}{r^3}\mathfrak{p}_1 \times \mathfrak{r}; \end{cases}$$

woraus sich die skalaren Produkte $\mathfrak{p}_1 \times \mathfrak{E}'$ und $\mathfrak{p}_2 \times \mathfrak{E}'$ sehr leicht berechnen.

Wenn wir zur Abkürzung setzen

$$(5)\qquad \xi(\omega) = \frac{1}{r^3 H_1(\omega)}; \quad \eta(\omega) = \frac{1}{r^3 H_2(\omega)};$$

so kommt zum Schluss

$$\frac{1}{2}\int_0^\pi \frac{\mathfrak{p}_1 \times \mathfrak{E}'}{E'} \sin\vartheta d\vartheta = \frac{1 - 3\xi\eta + 2\xi\eta^2}{1 - 5\xi\eta + 4\xi^2\eta^2}\frac{1}{H_1(\omega)};$$

$$\frac{1}{2}\int_0^\pi \frac{\mathfrak{p}_2 \times \mathfrak{E}'}{E'} \sin\vartheta d\vartheta = \frac{1 - 3\xi\eta + 2\xi^2\eta}{1 - 5\xi\eta + 4\xi^2\eta^2}\frac{1}{H_2(\omega)};$$

und folglich:

$$(6)\qquad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N}{3}\left\{\frac{1 - 3\xi\eta}{1 - 5\xi\eta + 4\xi^2\eta^2}\left(\frac{1}{H_1} + \frac{1}{H_2}\right) + \frac{4\xi^2\eta^2 r^3}{1 - 5\xi\eta + 4\xi^2\eta^2}\right)$$

oder wenn $\xi = \eta$ und $H_1 = H_2 = H'$:

$$(7)\qquad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N}{3} \cdot \frac{1 - \xi}{1 - \xi - 2\xi^2} \cdot \frac{2}{H'}.$$

§ 2. Anwendung auf die Dispersion des Wasserstoffs.

Wir nehmen an, dass die Wasserstoffmolekel zwei und nur zwei Elektronen trägt, die an ihren Gleichgewichtlagen quasi-elastisch gebunden und alle beide der gleichen Art sind. Ihr Abstand sei r. Wofern r konstant bleibt, könnten wir natürlich ebensogut annehmen, dass die Elektronen etwa eine kreisförmige Bahn beschreiben; nur wären dann etwas andersartige

Annahmen über diejenigen Kräfte zu machen, welche das in seiner Bewegung gestörte Elektron zur stabilen Bahn zurückbringen. Vergleiche die bekannten Dispersionstheorien von Debye und Sommerfeld!

Es sei also

$$H'(\omega) = \frac{e^2}{\mu}(\omega_0^2 - \omega^2),$$

worin μ die Masse und e die Ladung des Elektrons und ω_0 die Eigenfrequenz. Wir setzen ferner:

$$\frac{e}{\mu} = 1.76 \cdot 10^7 \text{ (el. magn.)}; \quad e = 4.774 \cdot 10^{-10} \text{ (el. stat.)};$$
$$c = 3.10^{10} \text{ cm}; \quad N = 27.02 \cdot 10^{18}.$$

Dann gibt (7) den Brechungsindex als Funktion der zwei unbekannten Konstanten ω_0 und r.

Diese beiden Konstanten müssen aus Dispersionsmessungen ermittelt werden können. Aus den Beobachtungen von Koch[1] über die Dispersion des Wasserstoffs im ultravioletten Spektrum folgt nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$\omega_0^2 = 8.20892 \cdot 10^{32}; \quad r^{-3} = 9.3994 \cdot 10^{25};$$
$$\therefore \lambda_0 = 6.58 \cdot 10^{-6}; \qquad r = 1.021 \cdot 10^{-8}.$$

Von der Lorentzschen Dispersionstheorie ausgehend, versucht Koch, seine Messungen durch die ebenfalls zweikonstantige Formel

$$(8) \qquad y = \frac{2}{3}\frac{n^2+2}{n^2-1} = A - \frac{B}{\lambda^2}$$

darzustellen und bestimmt die Konstanten A und B durch die Methode der kleinsten Quadrate:

$$A = 7354.91; \quad B = 57.2549 \cdot 10^{-8},$$

wobei λ in cm ausgedrückt ist. Aus diesen Konstanten ergibt sich die Eigenwellenlänge

$$\lambda_0 = 8.823 \cdot 10^{-6} \text{ cm};$$

und wenn man zwei Elektronen pro Molekül annimmt

$$\frac{e}{\mu} = 1.27 \cdot 10^7,$$

[1] J. Koch, Arkiv Mat. Astr. o. Fysik S. N:o 20. 1912.

mithin ein auffallend kleiner Wert im Vergleich zu den aus Kathodenstrahlbeobachtungen und Messungen über den Zeemaneffekt stammenden Werten.

Die Formeln (7) und (8) enthalten je zwei empirisch zu bestimmende Konstante, sind aber ersichtlich ganz verschiedener Bauart. Es ist daher interessant, die Abweichungen den experimentellen Ergebnissen gegenüber in den beiden Fällen mit einander zu vergleichen. Wie die folgende Tabelle lehrt, ergeben beide Formeln systematische Abweichungen, die jedoch in entgegengesetztem Sinne verlaufen. Freilich ist die Summe der Differenzenquadrate gemäss der Lorentzschen Formel (8) erheblich grösser als gemäss (7).

Die unter $\gamma_{beob.}$ aufgeführten Werte sind aus der Tabelle 5 der Kochschen Arbeit berechnet worden und beziehen sich auf besonders sorgfältig gereinigten Wasserstoff.

λ Å.-E.	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$ Nach (8)	Diff.	Nach (7)	Diff.
5462.23	7160.41	7163.01	− 2.60	7159.06	+ 1.35
4917.40	7115.99	7118.13	− 2.14	7115.28	+ 0.71
4109.25	7015.88	7015.84	+ 0 04	7015,13	+ 0.75
3985.07	6994.11	6994.38	− 0 27	6994.03	+ 0.08
3907 56	6979 71	6979.93	− 0 22	6979 81	− 0.10
3544.69	6899.34	6899.23	+ 0.11	6900.18	− 0.84
3342.42	6844.32	6842.41	+ 1.91	6843.95	+ 0.37
2968.13	6706.39	6705.01	+ 1 38	6707 06	− 0.67
2926.13	6688 14	6686.22	+ 1.92	6688.24	− 0.10
2894.44	6672.26	6671.50	+ 0.76	6673 53	− 1.27
2857.80	6654.63	6653 86	+ 0 77	6655.82	− 1.19
2760.58	6604.53	6603.61	+ 0.92	6605.32	− 0.79
2753.60	6601.04	6599 80	+ 1.24	6601.47	− 0.43
2675.77	6556.42	6555.23	+ 1.19	6556.50	− 0.08
2577.08	6493 18	6492.81	+ 0 37	6493.34	− 0.16
2535.55	6464.96	6464.34	+ 0.62	6464.43	+ 0.53
2464.82	6411.41	6412.50	− 1.09	6411.61	− 0.20
2447.64	6398.25	6399.22	− 0.97	6398.11	+ 0.14
2379.10	6341.19	6343.36	− 2.17	6340.96	+ 0.23
2302.86	6272.72	6275.27	− 2.55	6271.04	+ 1.68

Die Summe der Differenzquadrate ist, wenn man gemäss der Lorentzschen Formel (8) rechnet, gleich 39.4, aber gleich 11.3, wenn man die Formel (7) benutzt.

Verdeutlichung.

Mein Freund, Fil. Lic. H. Faxén, hat meine Aufmerksamkeit darauf gelenkt, dass die in III: (9) benutzte Bezeichnungsweise nicht eindeutig ist. Ich muss daher hier besonders hervorheben, *dass die mit dem Molekül untrennbar verbundene Fläche σ während der Ausführung des rot rot festzuhalten ist.* In der gleichen Bedeutung ist die Bezeichnung z. B. in den Arbeiten von Planck und Goldhammer angewendet worden.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. *Einleitung* ... 1

II. *Historische Übersicht* ... 6

III. *Probleme, Methoden und Ergebnisse* ... 23

§ 1. Die Elektrodynamik der optischen Wellen ... 23

§ 2. Einige Erscheinungen der klassischen Optik nach dem Ewald-Oseenschen Auslöschungssatze; Ausblick über Dielektriken im elektrostatischen Felde 39

§ 3. Die diffuse Zerstreuung des Lichtes ... 42

§ 4. Der elektro-optische Kerreffekt ... 50

§ 5. Die natürliche Drehung der Polarisationsebene in isotropen Flüssigkeiten ... 62

§ 6. Über die Ultrarotabsorption der Gase ... 69

§ 7. Über die Dispersion des Lichtes ... 80

IV. *Die Elektrodynamik der optischen Wellen* ... 84

§ 1. Über die Mittelwerte in der Theorie der Lichtausbreitung und über die erregende Kraft ... 84

§ 2. Das Differentialgesetz der Polarisation ... 92

§ 3. Berechnung der erregenden Kraft (nach Oseen) 100

§ 4. Die mittlere elektrische Kraft $\mathfrak{E}$ ... 105

§ 5. Die magnetische Kraft ... 107

§ 6. Der räumliche Mittelwert des Potentials ... 109

§ 7. Die Energie des elektromagnetischen Feldes ... 110

V. *Einige Erscheinungen der klassischen Optik nach dem Ewald-Oseenschen Auslöschungssatze; Ausblick über Dielektriken im elektrostatischen Felde* ... 116

§ 1. Die Brechung des Lichtes ... 116

§ 2. Die Reflexion des Lichtes ... 122

§ 3. Die Beugung des Lichtes ... 124

§ 4. Das elektrostatische Feld ... 128

Seite

VI. *Die diffuse Zerstreuung des Lichtes* 131
§ 1. Die Amplitude des Opaleszenzfeldes 131
§ 2. Die Intensität des zerstreuten Lichtes 135
§ 3. Der Extinktionskoeffizient des Lichtes 141
VII. *Der elektro-optische Kerreffekt* 144
§ 1. Die Orientation der Moleküle im elektrostatischen Felde 144
§ 2. Die Ausbreitung des Lichtes durch ein Medium mit ellipsoidischen Wirkungsflächen 149
§ 3. Die Lichtausbreitung im elektrischen Felde 153
VIII. *Betrachtung über das allgemeine Problem der Dispersion: die natürliche Drehung der Polarisationsebene* 159
§ 1. Annahmen über das Medium; Aufstellen der Integralgleichungen des Polarisationsvektors 159
§ 2. Auflösung der Integralgleichungen (7) und (10) ... 164
§ 3. Die natürliche Drehung der Polarisationsebene ... 168
IX. *Über die Absorption der Gase in Ultrarot* 173
§ 1. Die Bewegungsgleichungen der zweiatomigen Molekel im optischen Felde 173
§ 2. Betrachtung über die Schwingungen im Molekül ... 175
§ 3. Auflösung von (14) und (15) 179
§ 4. Die Absorption rotierender Gasmoleküle 182
§ 5. Die Absorption innerhalb einer Absorptionsbande 187
X. *Über die Dispersion des Lichtes* 191
§ 1. Die Dispersion eines Gases, dessen Moleküle nur zwei Resonatoren besitzen 191
§ 2. Anwendung auf die Dispersion des Wasserstoffs ... 192